HYDROTHERMALE SYNTHESE VON KRISTALLINEN MOLYBDÄNCHALKOGENIDEN, MOLYBDÄNOXIDEN UND MOLYBDÄNOXID-HYDRATEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Günter Steveling
aus Bochum

Göttingen 1975

HYDROTHERMALE SYNTHESE VON KRISTALLINEN MOLYBDÄNCHALKOGENIDEN, MOLYBDÄNOXIDEN UND MOLYBDÄNOXID-HYDRATEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Günter Steveling
aus Bochum

Göttingen 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent : Prof. Dr. E. Schwarzmann

Korreferent : Prof. Dr. O. Glemser

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 1975

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Problem- und Aufgabenstellung	1
2.	Grundlagen der Hydrothermalsynthese	2
2.1.	Erläuterung des Begriffs	2
2.2.	Füllgrad als f(T)	3
2.3.	Druck-Temperatur-Diagramm des Wassers als Funktion des Füllgrads	5
2.4.	Ionenprodukt des Wassers	6
2.5.	Bedeutung von Temperaturgradienten und Mineralisatoren	8
2.6.	Abgrenzung der Vor- und Nachteile der Hydrothermalsynthese	9
3.	Apparativer Teil und Untersuchungstechniken	12
3.1.	Anlage mit Wasser als Druckmedium	12
3.2.	Anlage mit Kohlendioxid als Druckmedium	15
3.3.	Material und Konstruktion der Autoklaven	18
3.4.	Zum Problem der Temperaturmessung bei Hydrothermalsynthesen	18
3.5.	Zum Problem des Ampullenmaterials	19
3.6.	Handhabung der Ampullen	22
3.7.	Auswertung der Proben	24
4.	Molybdän - Chalkogenide	25
4.1.	Einleitung	25
4.2.	Höhere Chalkogenide	25
4.3.	Dichalkogenide	28
4.4.	Niedere Chalkogenide	34
5.	Das System Molybdän - Sauerstoff	36
5.1.	Einleitung	36

5.2. Tabellarische Zusammenfassung der Molybdänoxide 37

5.3. Darstellung und Strukturbeschreibung der Molybdänoxide 38

5.3.1. Molybdänoxide vom ReO_3 - Typ 39

5.3.1.1. Mo_8O_{23} (monoklin) und Mo_9O_{26} (monoklin) 39

5.3.1.2. Mo_4O_{11} (monoklin und orthorhombisch) 40

5.3.2. Molybdänoxide vom MoO_3 - Typ 41

5.3.2.1. Molybdäntrioxid 41

5.3.2.2. $Mo_{18}O_{52}$ und verwandte Strukturen 42 a

5.3.3. Molybdänoxide mit Netzwerkstrukturen 43

6. Das System Molybdän-Sauerstoff-Wasserstoff 44

6.1. Einleitung 44

6.2. Molybdäntrioxid-Hydrate 45

6.2.1. $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ 45

6.2.2. $MoO_3 \cdot H_2O$ 47

6.2.2.1. α-$MoO_3 \cdot H_2O$ 47

6.2.2.2. β-$MoO_3 \cdot H_2O$ 48

6.3. Molybdänoxid - Hydroxide 49

6.3.1. $Mo_4O_{10}(OH)_2$ 50

6.3.2. $Mo_2O_4(OH)_2$ 51

6.3.3. $Mo_5O_4(OH)_8$ 51

6.3.4. $Mo_5O_5(OH)_{10}$ 51

6.3.5. $Mo_5O_8(OH)_8$ 52

6.3.6. $Mo_8O_{15}(OH)_{16}$ 52

7. Präparativer Teil 53

7.1. Versuche zur hydrothermalen Synthese von MoS_2 53

7.1.1. Umsetzung von MoO_3 mit Schwefel 53

7.1.2. Züchtungsversuche von MoS_2 aus Reaktionslösungen 56

7.1.3. Kristallisationsversuche mit eingesetztem MoS_x 59

7.1.4. Reaktion von MoO_3 mit Thioacetamid in stark salzsaurer Lösung 62

7.1.5. Reaktion von Molybdän mit Schwefel in salzsaurer Lösung 63

7.2. Versuche zur hydrothermalen Synthese von $MoSe_2$ 65

7.2.1. Umkristallisation von 2 H-$MoSe_2$ 65

7.2.2. Syntheseversuche nach Cambi 69

7.2.3. Syntheseversuche mit ausgefällten Mo - Se - Verbindungen 71

7.3. Versuche zur Hydrothermalsynthese von $MoTe_2$ 73

7.3.1. Syntheseversuche nach Cambi 73

7.3.2. Reaktionsversuch von Mo mit Te in salzsaurer Lösung 81

7.4. Darstellung von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ 82

7.4.1. Synthese nach Freedman 82

7.4.2. Eigene Synthesen 84

7.4.3. IR-Untersuchung von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ 84

7.5. Darstellung von $MoO_3 \cdot H_2O$ 86

7.5.1. Versuche mit Natriummolybdat-Lösung als Ausgangssubstanz 88

7.5.2. Versuche mit $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ als Ausgangssubstanz 90

7.5.3. IR-Untersuchung von $MoO_3 \cdot H_2O$ 93

7.6. Züchtung von MoO_3 - Einkristallen 94

7.6.1. Umkristallisation von MoO_3 - Pulver 94

7.6.2. Darstellung von MoO_3 aus Mo bzw. MoO_2 99

7.7. Synthese von Molybdänblaupräparaten 101

7.8. IR - Untersuchung des Blaupräparats 107

8. Versuche mit der Fensterbombe 110

8.1. Praktischer Teil 110

8.2. Zum Problem des Materietransports 115

9. Zusammenfassung 117

Literaturverzeichnis 118

1. Problem- und Aufgabenstellung

Chalkogenide der Übergangselemente besitzen aufgrund ihrer physikalisch - chemischen Eigenschaften in technischen Einsatzgebieten besondere Bedeutung; insbesondere sind Halbleiter- und Schmiermitteleigenschaften zu nennen.
Die Molybdändichalkogenide spielen dabei eine herausragende Rolle.
Einkristalle solcher Substanzen werden bisher aus der Schmelze oder mit Transportreaktionen gezüchtet.
Die sehr hohen Temperaturen der Schmelzzüchtungsverfahren verursachen in den Kristallen starke thermische Spannungen, während Kristalle aus Transportreaktionen häufig durch das Transportmittel verunreinigt sind.

Zur Lösung dieser Problematik könnte die hydrothermale Kristallsynthese einen wesentlichen Beitrag leisten, da bei dieser Technik die obigen Nachteile nicht von Bedeutung sind.

Daher sollte in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit der hydrothermalen Synthese von Molybdändichalkogeniden überprüft werden.
Weiterhin sollten Einkristalle des Molybdäntrioxid - Monohydrats gezüchtet werden.
In diesem Zusammenhang sollte das Kristallisationsverhalten von Molybdäntrioxid unter hydrothermalen Bedingungen untersucht werden.

2. Grundlagen der Hydrothermalsynthese

2.1. Erläuterung des Begriffs

In der Chemie versteht man unter einer Hydrothermalsynthese die Darstellung von Festkörpern aus druckfest eingeschlossenen, überhitzten wäßrigen Lösungen. Ähnliche Bedingungen findet man in den natürlichen Lagerstätten.

Die Mineralogie differenziert derartige Reaktionslösungen in hydrothermale Lösungen, d.h. mit Versuchsbedingungen unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers, und in pneumatolytische Lösungen mit überkritischen Wassertemperaturen.
Bei unterkritischen Versuchsbedingungen kann sich im Reaktionsgefäß ein Gleichgewicht zwischen fester, flüssiger undgasförmiger Phase einstellen, während im pneumatolytischen Lösungsgebiet keine flüssige Phase vorliegt.

Außerhalb der Mineralogie verzichtet man in der Fachliteratur im allgemeinen auf diese Unterteilung in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und spricht nur von hydrothermalen Synthesen. Da sich vom Standpunkt des Chemikers kein abnormes Verhalten des Wassers an seinem kritischen Punkt zeigt, wird auch in dieser Arbeit durchweg von hydrothermalen Versuchsbedingungen, soweit sie die anfangs angegebenen Voraussetzungen erfüllen, gesprochen.

Die ersten Ansätze der hydrothermalen Kristallzüchtung lassen sich schon zur Mitte des 19. Jahrhunderts erkennen [1], doch parallel zur Entwicklung hochwertiger Spe-

zialstähle konnten erst etwa 100 Jahre später systematische und erfolgversprechende Synthesen in fortschreitendem Maße durchgeführt und veröffentlicht werden, ebenso zahlreiche Artikel zum Gesamtkomplex Hydrothermalsynthese [2-31].

Das bevorzugte Einsatzgebiet der Hydrothermalsynthese stellt die Darstellung bzw. Umkristallisierung von unter Normalbedingungen schwerlöslichen Verbindungen dar. An dieser Stelle sei nur an die mit Hilfe der Hydrothermalsynthese im großen Stil möglich gewordenen Quarzsynthesen erinnert. Da solche Synthesen nur dank der besonderen Eigenschaften des Wassers unter hydrothermalen Bedingungen möglich sind, sollen sie im Folgenden erläutert werden.

Da zur Kristallzüchtung Löslichkeiten von nur ca. 1 % angestrebt werden, die Lösungen also stark verdünnt sind, kann auf die Berücksichtigung der Eigenschaften des gelösten Stoffes verzichtet werden, und nur die Zustandswerte des Lösungsmittels Wasser sind Gegenstand der Untersuchung.

2.2. Füllgrad als f(T)

Notwendigerweise werden hydrothermale Synthesen in Autoklaven mit definiertem Volumen durchgeführt. Von größter Bedeutung ist also das Verhalten des Wassers im Reaktionsraum in Abhängigkeit von Temperatur und Füllgrad.

Als Füllgrad gilt der Quotient aus Flüssigkeitsvolumen

und Reaktionsgefäßvolumen bei 20 °C.

Die Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit einiger Füllgrade (in Vol. %) von der Temperatur.

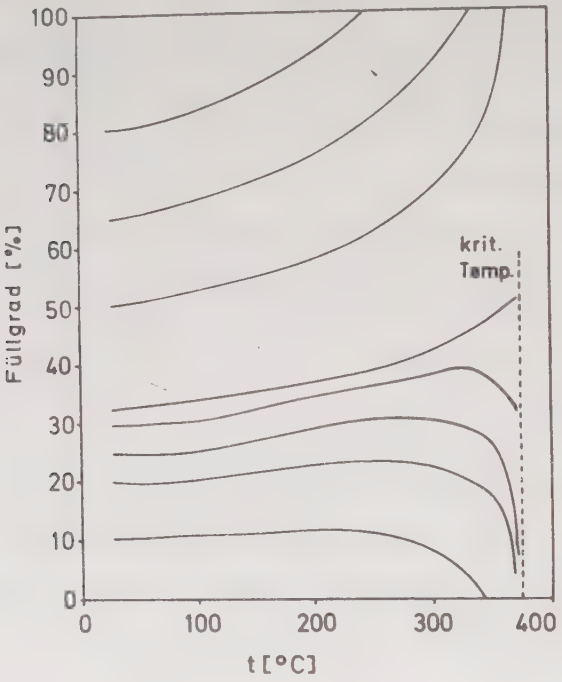


Abb. 1 Füllhöhe des Reaktionsgefäßes als f(T)

Die von Mosebach, Nacken und Laudise [18,19,30] ermittelten Meßkurven stellen jeweils die Phasengrenze flüssig-gasförmig in senkrecht stehenden Versuchsräumen dar. Bei Füllgraden oberhalb von 32,62 % dehnt sich die flüssige Phase bei Temperaturerhöhung aus, bis sie den zur Verfügung stehenden Raum völlig ausfüllt.

Das Umgekehrte tritt bei Füllgraden unterhalb von 32,62 % auf, hier füllt die Gasphase bei einer bestimmten, dem Füllgrad zugeordneten Temperatur, den Raum völlig aus. Arbeitet man bei exakt 32,62 % Füllgrad, dem sogenannten kritischen Füllgrad, so erreicht man bei 374,2 °C, der kritischen Temperatur des Wassers, einen einem 51 % Füllgrad entsprechenden Flüssigkeitsmeniskus. Oberhalb der kritischen Temperatur existiert nur noch die homogene, überkritische Dampfphase.

2.3. Druck-Temperatur-Diagramm des Wassers als Funktion des Füllgrads

Die in Arbeiten von Kennedy [12] empirisch ermittelten Daten sind für Hydrothermalsythesen in solchen Reaktionsapparaten von eminenter Bedeutung, bei denen sich der Enddruck nur in Abhängigkeit von Temperatur und Füllgrad einstellt, d.h. der Druck im Reaktionsraum nicht von außen geregelt werden kann.
Aus der Abbildung 2 ist ersichtlich, daß der Druck, wählt man den kritischen Füllgrad (32,62 %), mit zunehmender Temperatur zunächst stetig ansteigt. Nach Erreichen der kritischen Temperatur des Wassers bei 374,2 °C - der sich einstellende kritische Druck beträgt 218 atm - nimmt der Druck im Reaktionsgefäß dann mit guter Näherung als f(T) linear zu. Entsprechend geringer ist die Druckzunahme bei kleineren Anfangsfüllgraden.
Bei Füllgraden oberhalb von 32,62 % allerdings zeigen

die von Kennedy [12] ermittelten Daten einen sehr viel steileren linearen Druckanstieg mit der Temperatur, dessen genaue Kenntnis zur Vermeidung von Schäden an der Druckapparatur von großer Bedeutung ist

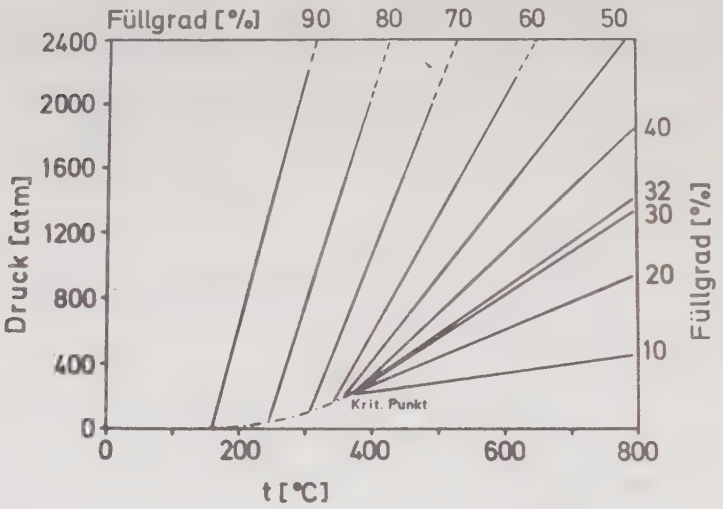


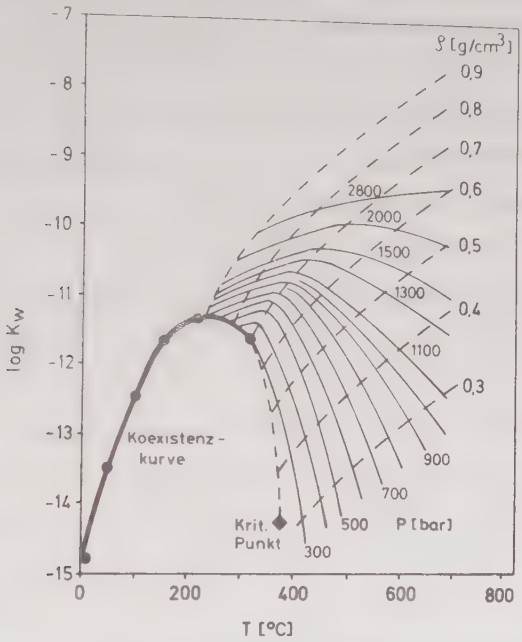
Abb. 2 Druck-Temperatur-Isochoren als Funktion des Füllgrads

-•-•- Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf

2.4. Ionenprodukt des Wassers

Eine der grundlegenden Voraussetzungen für das Gelingen einer hydrothermalen Synthese ist die erhebliche Änderung des Ionenproduktes von reinem Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Von Noyes und Kato [32]

konnten Messungen bis zu Temperaturen von 300 °C durchgeführt werden; die erhaltene Messkurve gibt die Abbildung 3 wieder.



Ionenprodukt des Wassers in Abhängigkeit von der Dichte, Temperatur und des Druckes

Messungen von Noyes
Berechnungen von Franck
Messungen von Franck und Holzapfel

Abb. 3

Die Messungen bei hohem Druck sind Angaben von Rumyantsev [33]. Die Daten bei hohen Temperaturen bis ca. 700 °C stammen aus Berechnungen von Franck [34]; sie zeigen außerdem die Abhängigkeit von der Dichte.

Franck begründete auch das Absinken von K_w oberhalb von 200 °C, es sei auf die verminderte Dichte des Wassers bei Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf zurückzuführen. Wie seine Berechnungen jedoch zeigen, nimmt die Dissoziationskonstante des Wassers bei Konstanthaltung der Dichte bei Temperaturerhöhung über mehrere Größenordnungen zu, es ist also in verstärktem Maße mit Hydrolysereaktionen zu rechnen.

2.5. Bedeutung von Temperaturgradienten und Mineralisatoren

Auch unter hydrothermalen Bedingungen sind Lösungsgleichgewichte von der Temperatur abhängig. Das bedeutet in der Praxis, daß eine im Versuchsraum befindliche Substanz in den meisten Fällen in der Gegend höherer Temperaturen bevorzugt in Lösung geht und sich in Gegenden relativ niedriger Temperaturen bevorzugt abscheidet; bei exothermen Lösevorgängen ist eine umgekehrte Transportrichtung zu beobachten.
Gegen diesen Effekt arbeitet die Lösungskonvektion im Versuchsraum. Um dennoch zu einem genügend hohen Temperaturgradienten zwischen Lösungs- und Wachstumszone zu gelangen, ist man in einigen Fällen gezwungen, mechanische Sperren zur Verminderung der Konvektion einzubauen.
Die Stärke der Konvektion hängt übrigens auch noch von Faktoren wie Viskosität der Lösung und Querschnitt des Probenraums ab.

Neben der Temperaturerhöhung kann eine weitere Steigerung der Löslichkeit durch sogenannte Mineralisatoren erfolgen, d.h. Substanzen, die mit den zu lösenden Partnern Komplexe bilden können. Häufig sind dies Salze oder auch Halogenwasserstoffsäuren [21,23,24].

Problematisch wird die Anwendung von Mineralisatoren durch die erhöhte Gefahr der Verunreinigung der zu züchtenden Kristalle. Allerdings ist gerade dieser Umstand der Grund dafür, die Hydrothermalsynthese als Methode der Wahl zur Züchtung von solchen Substanzen heranzuziehen, die durch solche Verunreinigungen stabilisiert werden.

Zu berücksichtigen ist ebenfalls, daß die durch die Zugabe des Mineralisators entstandene Salzlösung ein von reinem Wasser völlig verschiedenes Druck-Temperatur-Verhalten zeigt. Anhaltspunkte lieferten Arbeiten von Tödheide, Keevil, Rau, Liebertz und Kutty [11,25-27].

2.6. Abgrenzung der Vor- und Nachteile der Hydrothermalsynthese

Auf breitester Basis konnte sich die Hydrothermalsynthese als Verfahren zur Darstellung von Kristallen bisher noch nicht wegen zu diskutierender Nachteile durchsetzen.

Überzeugende Argumente jedoch lassen es zumindest als ein ergänzendes Verfahren in derselben Linie mit den in der Großtechnik weiter verbreiteten Schmelz- bzw. Dampfzüchtungsverfahren erscheinen.

Prinzipiell sind erheblich geringere Temperaturen zur

Synthese notwendig, die Kristalle unterliegen einer vergleichsweise geringfügigen thermischen Belastung, weisen im Endeffekt also weniger Spannungen auf. Den Kristallen bleibt mehr Zeit zum "Ausheilen" ihrer Fehlstellen, das Resultat ist eine niedrige Fehlordnungsdichte.
Tieftemperaturmodifikationen und inkongruent schmelzende Substanzen lassen sich bevorzugt mit Hilfe der hydrothermalen Synthese darstellen.
Die klassischen Kristallzüchtungsmethoden versagen oft bei Darstellungsversuchen von Verbindungen in problematischen Oxidationsstufen. Die Hydrothermalsynthese eröffnet auch hier neue Wege durch die Möglichkeit der Einstellung einer entsprechenden Reaktionsatmosphäre im Druckraum.
Allerdings lassen sich nur in Ausnahmefällen höhere Wachstumsraten erzielen, als sie beispielsweise bei der Schmelzzüchtung erreichbar sind.

Einer der Gründe, der die Hydrothermalsynthese schwierig in der Handhabung macht, ist der, daß man auch heute noch zu wenig Informationen über die bei diesen Bedingungen ablaufenden physikalisch-chemischen Prozesse weiß. Die Versuchsergebnisse lassen sich oft in nur sehr beschränktem Maße mittels theoretischer Überlegungen oder Berechnungen vorhersagen. Zeitraubende systematische Untersuchungen mit zahlreichen zu variierenden Parametern sind notwendig, um gezielte und erfolgversprechende Synthesen durchzuführen. Erhaltene gute Ergebnisse sind zum Teil Zufallsprodukte und lassen sich nicht reproduzieren.

Erschwerend kommt hinzu, daß man den häufig wochenlang dauernden Synthesevorgang optisch nicht verfolgen und meßtechnisch nicht erfassen kann, ein Fehlversuch also erst bei Versuchsende erkennbar wird.

Im Gegensatz zur Anfangsphase der Hochdruckversuche stehen heute die temperatur- und hochdruckresistenten Spezialstähle zur Verfügung, die Verarbeitung bereitet auch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten mehr.

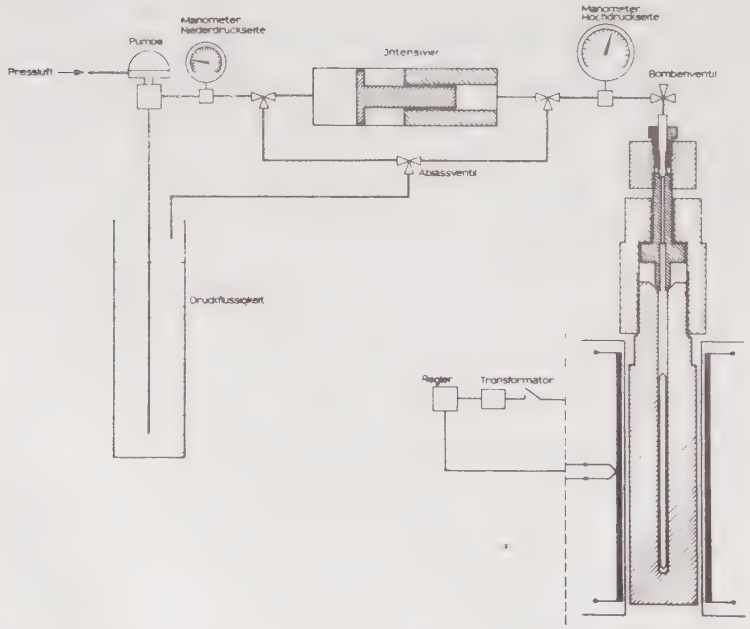
Bedingt durch die aggressiven Bedingungen müssen gewisse Materialverluste einkalkuliert werden und führen zur Verteuerung der ansonsten kostengünstigen Unterhaltung der Druckanlagen.

3. Apparativer Teil und Untersuchungstechniken

Für die hydrothermale Kristallzüchtung standen zwei Druckapparaturen mit von außen variierbarem Innendruck der Autoklaven zur Verfügung, die sich grundsätzlich in der Art der Druckerzeugung, der Autoklavenbeheizung , der Autoklavengröße und der Anordnung der Autoklaven selber unterscheiden.

3.1. Anlage mit Wasser als Druckmedium

Die Abbildung 4 zeigt den schematischen Aufbau dieser Anlage.



Pressluft aus einer Stahlflasche speist einen Membrankompressor, der die Druckflüssigkeit Wasser in den Intensifier drückt, der das Wasser mit einem Verstärkungsverhältnis von 1:10 verdichtet. Auf der Hoch- und der Niederdruckseite wird der Druck durch Manometer angezeigt, wobei das Hochdruckmanometer bis zu einem Höchstdruck von 80 000 psi ausgelegt ist.

In jedem dieser aus sieben Autoklaven bestehenden Anlage läßt sich der Druck unabhängig von Nachbarbomben und der Temperatur einstellen.

Die Firma Autoclave Engeneers lieferte drei dieser Autoklaven. Diese Bomben stehen auf ihren Ventilen, die Öfen werden von oben über die Bomben geschoben. Folglich sind die Innentemperaturen dieser Autoklaven unten niedriger als oben.

Die vier anderen Autoklaven der Anlage hängen an ihren Ventilen, die Öfen werden von unten über die Bomben geschoben, die Innentemperatur ist unten höher als oben. Die letztgenannten vier Autoklaven stellen eine Eigenkonstruktion der Institutswerkstatt dar.

Der Temperaturgradient im Innern der Bomben kann nicht beeinflußt werden, er hängt nur von der Endtemperatur der Öfen ab, deren Heizleistung über ein Thermoelement mit einem Regler gesteuert wird. Damit die Temperaturen während der Regelzeit möglichst konstant bleiben, schaltet das Relais den Heizstrom nie völlig ab, sondern verringert ihn nur.

Die Autoklaven sind maximal mit 5 000 atm und 600 ^{o}C belastbar.

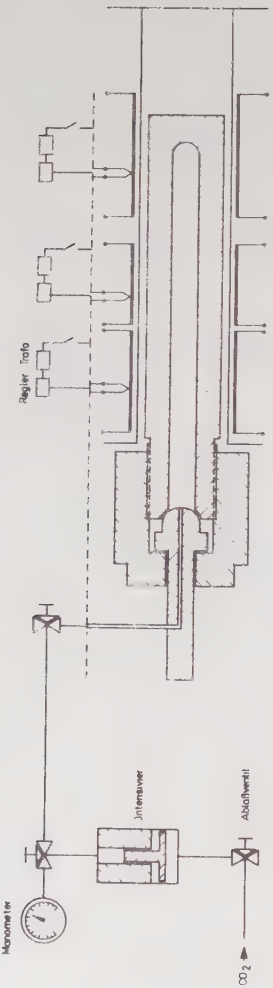


Abb. 5 Anlage mit CO_2 als Druckmedium

3.2. Anlage mit Kohlendioxid als Druckmedium

Diese zweite Druckanlage stellt eine eigene Entwicklung der Institutswerkstatt unter Leitung von Herrn Feinmechanikermeister Friederichs dar. Ihr schematischer Aufbau ist in der Abbildung 5 wiedergegeben.

Aus einer Stahlflasche wird CO_2 als Druckmedium in einen Intensifier geleitet, der zum Zwecke der besseren Arbeitsleistung mit Eis gekühlt wird. Der Verdichter wird mechanisch mit einem Wagenheber der Firma Bilstein betätigt. Das komprimierte CO_2-Gas wird über Ventile in die jeweilige Bombe geleitet. Bis zum Erreichen des erforderlichen Enddrucks muß der Vorgang wiederholt werden. Der Druck wird wieder über ein Manometer kontrolliert.

Jede der insgesamt zwölf Bomben kann in einem veränderlichen Neigungswinkel an die Druckerzeugung angeschlossen werden, wobei nur unterschiedlich gebogene Zuleitungen verwendet werden müssen, denn die Öfen sind frei drehbar befestigt.

Normalerweise wird mit einem etwa 10 ^{o} betragenden Winkel zwischen der Ebene und der Autoklavenlängsachse gearbeitet.

Alle Öfen haben drei separate Heizwicklungen mit unabhängig regelbarer Heizleistung. Diese Anordnung gestattet die stufenlose Einstellung eines Temperaturgradienten in der Bombe von etwa 0 - 100 ^{o}C. Einen noch höheren Gradienten läßt die Wärmeleitfähigkeit der Autoklaven nicht zu.

Die Autoklaven sind maximal mit 2000 atm bei 500 ^{o}C belastbar.

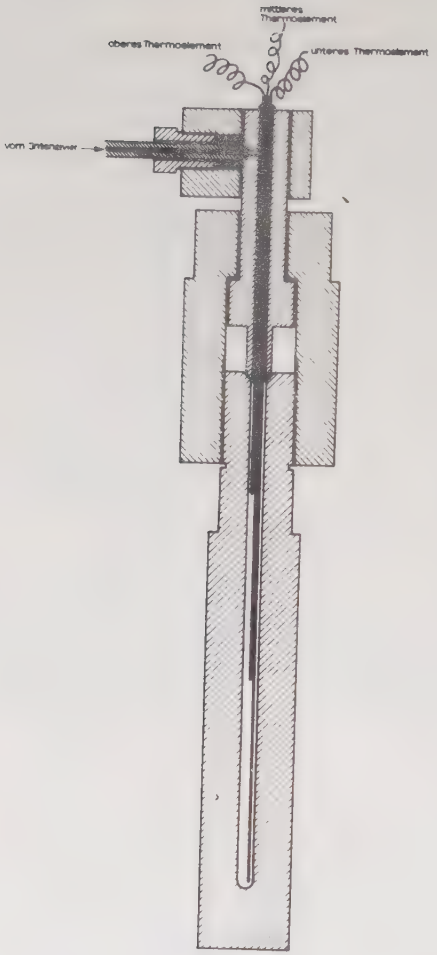


Abb. 6 Autoklav für Wasserdruck mit Meßkopf

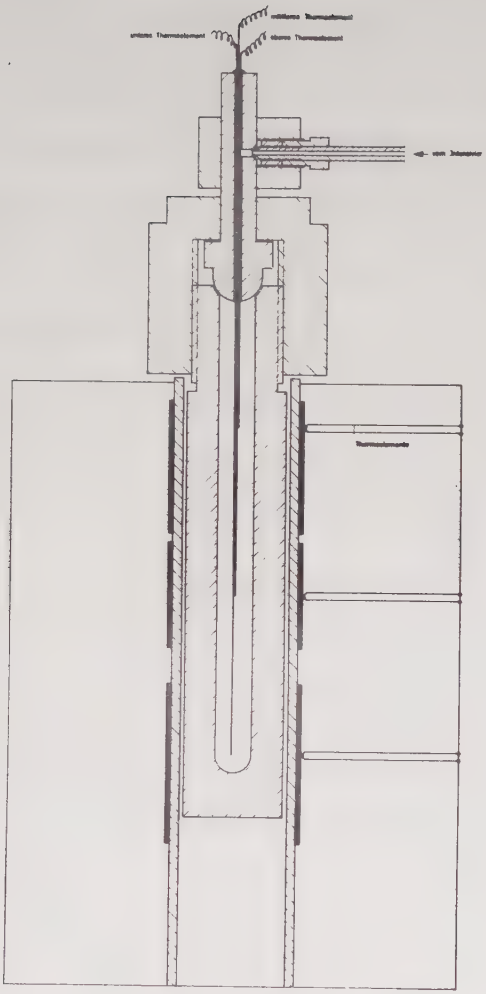


Abb. 7 Autoklav für CO_2-Druck mit Meßkopf und Ofen

3.3. Material und Konstruktion der Autoklaven

Die Autoklaven sind aus hochkorrosionsfesten Spezialstählen der Bezeichnungen ATS 340, ATS 351 oder Rene 41 hergestellt worden. Die mit Wasserdruck betriebenen Bomben haben bei einer Bohrung von 6 mm ein Volumen von 5-7 ml, während die mit CO_2 als Druckmedium arbeitenden Autoklaven bei einer Bohrung von 20 mm ein Volumen von 88 ml haben. Bei älteren Bomben ist die Dichtung als Kegel geformt. Dabei traten aber mit der Zeit Abdichtungsprobleme auf, so daß bei neuen Konstruktionen eine halbkugelförmige Ausbildung der Verschlußstücke gewählt wurde, die sich ausgezeichnet bewährt hat.
In den Abbildungen 6 und 7 sind die beiden Konstruktionstypen gezeigt.
Kegel- bzw. Halbkugelstück werden durch eine Überwurfmutter auf den Autoklaven gepresst, der an seiner Öffnung das entsprechende Gegenstück besitzt.
Die Abdichtung der Druckleitungen, Ventile und Abzweigstücke etc. erfolgt über konische Dichtungen, die mit entsprechend kleineren Überwurfmuttern in ihre Gegenstücke gepresst werden.

3.4. Zum Problem der Temperaturmessung bei Hydrothermalsynthesen

Die Temperaturangaben der Hydrothermalsynthesenliteratur beziehen sich zum weitaus überwiegenden Teil auf Außenmessungen am Autoklaven. Dabei wird ein Thermoelement in

eine kleine Bohrung im Bombenmantel eingeführt. Solche Temperaturangaben geben jedoch keinesfalls die wirklichen Temperaturen am Ort der Reaktion wieder, denn es besteht ein großes Temperaturgefälle von innen nach außen und innerhalb der Raumrichtungen des Autoklaven.
Die Temperaturangaben der vorliegenden Arbeit stammen aus Innenmessungen, denn es gelang, drei verschieden lange Thermoelemente gleichzeitig druckfest in die Bombe einzuführen. Die Meßstellen der Thermoelemente befanden sich auf derselben Höhe mit den drei Heizwicklungen des Ofens. Mit Hilfe zweier auf die Autoklaventypen abgestimmten "Meßköpfe" konnten alle vorkommenden Temperaturgradienten bei Drucken bis zu 2000 atm gemessen werden. Aus den Abbildungen 6 und 7 geht auch die Anordnung der Thermoelemente hervor.
Ein nun möglich gewordener Vergleich zwischen Innen- und Außenmessung bewies in der Tat die erwartete Differenz, die zum Teil bis zu 100 °C betragen kann.
Bei konstantem Neigungswinkel der Autoklaven sind die Temperaturwerte an Hand der Reglertemperaturen sehr gut reproduzierbar, so daß für eine solche Anordnung Eichkurven festgelegt werden konnten. Die Abbildung 8 ist ein Beispiel für eine solche Kurve.

3.5. Zum Problem des Ampullenmaterials

Schon von der Konstruktion der Autoklaven her ist es nicht ratsam, Synthesen direkt in der Bombe durchzuführen,

denn bedingt durch die relativ dünne Bohrung wäre es sehr schwierig, gezüchtete Kristalle unbeschadet dem Autoklaven zu entnehmen. Außerdem bestünde ständig die Gefahr der Mitreaktion des Bombenmaterials, was die Proben verunreinigt und die Lebensdauer der teuren Autoklaven stark vermindern würde.

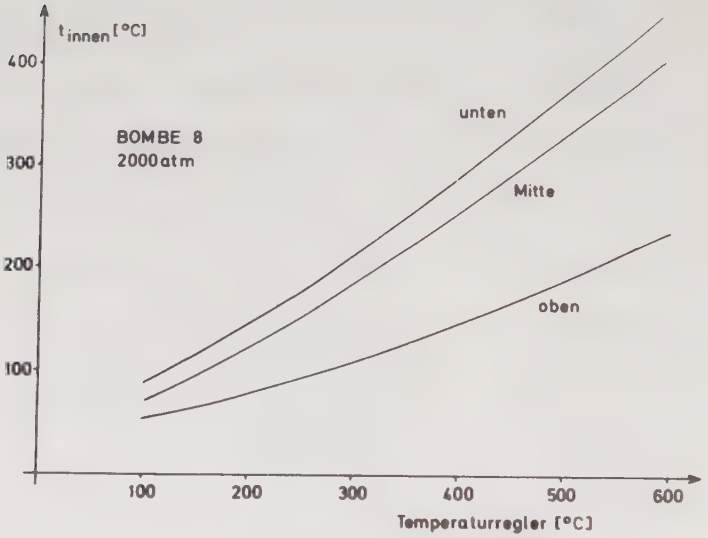


Abb. 8 Eichkurven für Autoklaveninnentemperaturen in Abhängigkeit der Reglertemperaturen

Alle Experimente werden daher in Ampullen durchgeführt, die in Abhängigkeit des Druckes und der Art des Lösungsmittels verschiedensten Anforderungen genügen müssen. Edelmetalle, Nickel und Glas bieten sich für Reaktionen

im neutralen und alkalischen Medium an, während für saure Lösungen Edelmetalle mit Einschränkungen und Quarz geeignet sind.

In Gegenwart oxidierender Substanzen erfolgt eine Mitreaktion der Edelmetalle, z.B. mit Chalkogenen; ähnlich sind die Verhältnisse bei Nickel.

Versuche, innen verchromte Nickelrohre als Ampullenmaterial zu verwenden, schlugen fehl. Ein derartig behandeltes Nickelrohr läßt sich nicht mehr elektrisch schweißen und auch nicht mehr mechanisch verformen - die Chromschicht blättert an den Knickstellen ab und reißt ein.

Der Vorteil der Metallampullen ist ihre Verformbarkeit, so daß sie unter der Einwirkung des Außendruckes nachgeben, und der Innendruck etwa dem vorgegebenen Außendruck entspricht.

Das im Vergleich mit den anderen Ampullenmaterialien besonders preiswerte Glas läßt sich außerdem problemlos bearbeiten. Es ist in sauren als auch alkalischen Medien bis etwa 200 °C verwendbar. Bei entsprechender Wandstärke kann es Außendrucken bis zu 2 000 atm standhalten.

Bei noch höheren Temperaturen als 200 °C und saurem Milieu können nur noch Quarzampullen eingesetzt werden.

Der Nachteil von Glas- und Quarzampullen ist der, daß der Druck nicht von außen reguliert werden kann, sondern sich nur in Abhängigkeit von Temperatur und Füllgrad einstellt.

3.6. Handhabung der Ampullen

Die Edelmetallrohre (Gold und Silber) hatten einen Durchmesser von 5 mm bei einer Länge von etwa 100 mm. In die einseitig verschweißten Rohre wird mit einem Trichter die Substanz und das Lösungsmittel vorsichtig eingefüllt. Das obere Ende wird mit einer Zange zusammengepresst, die gesamte Ampulle in flüssiger Luft eingefroren und mit der Knallgasflamme nun auch oben verschweißt.
Nach der hydrothermalen Behandlung werden die Rohre mit einer Schere behutsam aufgeschnitten.

Die Handhabung der eingesetzten Nickelrohre war ähnlich. Sie hatten einen Außendurchmesser von 10 mm, eine Länge von etwa 200 mm, eine Wandstärke von 1 mm und ein Volumen von ca. 9 ml. Die vom Außendruck zusammengepresste Gegend des Nickelrohres kann man durch eine entsprechende leichte Vorformung vorherbestimmen, um somit einen Einfluß auf die Konvektion innerhalb der Ampulle auszuüben. Zum Öffnen werden die Nickelampullen in der Tiefkühltruhe gekühlt und dann mit einer Metallsäge an mehreren Stellen aufgesägt. Die Metallspäne können mit einem Magneten entfernt werden.

Die Glasampullen wurden sämtlich selber hergestellt und bearbeitet. Ihr Durchmesser lag zwischen 8 und 22 mm bei einer Länge von 100 bis 350 mm.
Die Substanz wird durch die Abschmelzverengung mit einem bis fast auf den Boden der Ampulle reichenden Trichter eingefüllt, ebenso das Lösungsmittel. Ist eine sofortige

Reaktion zwischen Substanz und Lösungsmittel zu erwarten, gibt man zuerst das Lösungsmittel in die Ampulle, friert mit flüssiger Luft ein, füllt den Festkörper auf das gefrorene Lösungsmittel, evakuiert erst vorsichtig, um ein Aufwirbeln des Festkörpers zu vermeiden, dann normal und schmilzt die Ampulle im Sauerstoffgebläse ab.
Nach dem Erkalten der Abschmelzstelle wird die Ampulle aus der flüssigen Luft sofort in ca. 50 °C warmes Wasser getaucht, um ein Platzen beim Auftauen zu vermeiden.
Beim Aufheizen in der Druckapparatur wird parallel zur Temperaturerhöhung auch der Druck erhöht, der stets etwas höher als der Ampullendruck sein muß.
Bei Versuchsende stehen die Ampullen unter einem zum Teil beträchtlichen Innenüberdruck, der bei den durchgeführten Synthesen häufig durch gebildeten Sauerstoff und freigesetztes Chlor zustande kam. Dementsprechend vorsichtig muß die weitere Handhabung erfolgen. Sie sollte normalerweise sofort hinter einem Schutzschild in flüssigem Stickstoff eingefroren werden, um auch den Sauerstoff zu kondensieren. Sie werden dann angeritzt und durch Gegenschlagen geöffnet. Ein sofortiges Eintauchen in warmes Wasser verhindert wiederum ein Platzen.
Mit dem Einfriervorgang besteht immer das Risiko, in den gebildeten Kristallen durch den plötzlichen Temperaturwechsel Spannungen zu erzeugen.

Die Quarzrohre wurden genau wie die Glasampullen behandelt. Auch sie wurden sämtlich in eigener Regie mit Hilfe eines Knallgasgebläses hergestellt. Normalerweise hatten

sie einen Außendurchmesser von 16 mm bei einer Länge von 210 mm, die Wandstärke betrug 1,2 mm. Einige Versuche wurden auch mit Rohren von 5 mm Durchmesser und etwa 100 mm Länge vorgenommen.

3.7. Auswertung der Proben

Die Festkörper wurden alle unter einem Stereo- bzw. auch unter einem Polarisationsmikroskop untersucht.

Polykristalline Substanz wurde in einer Debye-Scherrer Kamera, Radius 57,3 mm, der Firma Philips geröntgt. Für Pulverdiffraktometeraufnahmen stand ein Philips-Diffraktometer, Typ PW 1050, zur Verfügung. Die Guinier-Aufnahmen entstanden in einer institutseigenen Konstruktion mit einem Durchmesser von 114,6 mm.
Alle Aufnahmen wurden mit CuK_{α}-Strahlung angefertigt. Das Ausmessen der Pulverreflexe erfolgte mit einem Koinzidenzmaßstab; die Intensitäten sind geschätzt worden.

Für Einkristallaufnahmen wurde eine Weißenberg-Kamera der Firma Stoe benutzt.

Ein Perkin-Elmer Gitterspektralphotometer des Typs 180 diente zur Aufnahme der IR-Spektren.

Die quantitativen chemischen Analysen sind im analytischen Labor des Institutes von Herrn Osthöfer durchgeführt worden.

4. Molybdän - Chalkogenide

4.1. Einleitung

Schon in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts begannen die ersten Forscher die Chemie des Molybdäns zu untersuchen, zu ihnen zählte Berzelius [35,36], der einige der wichtigsten Verbindungen des Molybdäns entdeckte und beschrieb. Im Laufe der Zeit gewannen sowohl das Metall als auch zahlreiche Verbindungen zunehmende Bedeutung im wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Bereich. Zu ihnen zählen im Besonderen die Chalkogenide des Molybdäns, also die Verbindungen des Metalls mit Schwefel, Selen und Tellur.

Es hat sich als nützlich erwiesen [37], diese Chalkogenide grob in drei Hauptgruppen einzuordnen und zwar in Abhängigkeit des Chalkogengehaltes der betreffenden Verbindung:

a) Höhere Chalkogenide des Molybdäns mit > 67 % Chalkogen
b) Dichalkogenide des Molybdäns mit 67 % Chalkogen
c) Niedere Chalkogenide des Molybdäns mit < 67 % Chalkogen

4.2. Höhere Chalkogenide

Die Tetrasulfide MoS_4 und Hexasulfide MoS_6 sind die chalkogenreichsten Verbindungen, die bisher beschrieben wurden [38-40]. Die Angaben stammen allerdings aus der älteren Literatur, und neuere Autoren bezweifeln, daß es sich hierbei um homogene Festkörper handelt. Man nimmt an, daß sich diese Substanzen aus MoS_3 und feinem Schwefel zusam-

mensetzen [41].

Als gesichert gilt heute die Existenz des Trisulfids MoS_3 und des Triselenids $MoSe_3$ [42]. Nicht bekannt ist dagegen das homologe Tritellurid $MoTe_3$. Gemeinsam ist den Trichalkogeniden, daß sie nicht aus den Elementen darstellbar sind. Dagegen werden zahllose Verfahren der Fällung aus Molybdat-Lösungen und einige "Trockensynthesen", d.h. Zersetzung von Thiometallaten, beschrieben. Die so erhaltenen Produkte enthalten jedoch stets mehr Chalkogen als der Idealformel MoX_3 (X = S, Se) entspricht. Die Angaben über den Überschuß schwanken, beim Naßverfahren erhält man ein $MoS_{3,7}$, dessen Sulfidgehalt sich durch Behandlung mit CS_2 bis zur Zusammensetzung $MoS_{3,3}$ erniedrigen läßt. Trocken dargestellte Substanzen enthalten in der Regel etwas weniger Chalkogen [43]. Allerdings sind die Angaben der Autoren zum Gehalt an Chalkogen recht unterschiedlich, sie schwanken in etwa im Bereich von MoS_4 bis $MoS_{3,01}$. Stets sieht man diese höheren Chalkogenide an als Mischungen aus MoX_3 (X = S, Se) und dem entsprechenden freien Chalkogen. Substanzen mit noch höherem Schwefelgehalt werden auch als Polysulfide $MoS_3 \cdot S_2$ bzw. $MoS_3 \cdot S_3$ formuliert [41]. Darüber hinaus enthalten die im Naßverfahren dargestellten MoX_3-Verbindungen stets ca. 10 Gew.-% Wasser.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß ein definiertes Dihydrat des Molybdäntrisulfids mit der stöchiometrischen Zusammensetzung $MoS_3 \cdot 2\ H_2O$ existiert [44]. Dieses Hydrat ist leicht darstellbar und ist zum quantitativen

Nachweis von Molybdän geeignet. Nicht ganz so gesichert ist das $MoSe_3 \cdot 2\ H_2O$ [45]. Zusätzlich kennt man viele Oxisulfide des Mo (VI), Oxiselenide und Oxitelluride dagegen nicht [46].

In der Literatur werden verschiedene Verfahren angegeben, um den Überschuss an Chalkogen und das Hydratwasser zu entfernen, um zum stöchiometrischen MoX_3 (X = S, Se) zu gelangen, letztlich mit der Absicht, kristalline Trichalkogenide in die Hand zu bekommen.

Ersteres ist gelungen, zum Beispiel erhält man durch mehrstündiges Tempern bei 200 °C im Vakuum stöchiometrisch zusammengesetztes MoS_3 von dunkelbrauner bis schwarzer Farbe. Ein solches Produkt erscheint unter dem Mikroskop durchaus kristallin, doch die weiteren Untersuchungen zeigen, daß alle auch auf anderen Wegen erhaltenen Substanzen röntgenamorph sind [43].

Bei diesen Versuchen konnte die Thermolabilität der Trichalkogenide nachgewiesen werden. MoS_3 z.B. verliert beim Erhitzen Schwefel, bei 400 °C ist die Zusammensetzung nur noch $MoS_{2.4}$, im Röntgenbeugungsbild erscheinen erste diffuse Linien von MoS_2. Weiteres Aufheizen auf Temperaturen > 800 °C führt zu stöchiometrischem 2 H-MoS_2 und durch längeres Tempern bei 1100 °C erhält man gut kristallines hexagonales Molybdändisulfid. $MoSe_3$ ist stabil bis etwa 410 °C. Oberhalb dieser Temperatur entsteht als Endprodukt MoO_2.

Noch nicht völlig geklärt ist, in wie weit der Prozeß $MoS_3 \longrightarrow MoS_2 + S$ reversibel ist [47]. Einige Autoren be-

gründen die Irreversibilität mit der thermodynamischen Instabilität des MoS_3 [48], doch ein Autorenteam will bei 350 - 400 °C ein Gleichgewicht $MoS_3 \rightleftharpoons MoS_2 + S$ beobachtet haben, und eine zweite Forschergruppe erhielt durch mehrtägiges Erhitzen von MoS_2 und Schwefel MoS_3 [50]. Neuere Arbeiten konnten diese Ergebnisse jedoch nicht reproduzieren [37].

4.3. Dichalkogenide

Die Dichalkogenide MoS_2, $MoSe_2$ und $MoTe_2$ sind die beständigsten, best untersuchten und industriell bedeutendsten Verbindungen im System Molybdän-Chalkogen, wobei dem Disulfid eine herausragende Stellung zukommt.
MoS_2 findet sich als Mineral "Molybdänit" in großen Naturvorkommen, während $MoSe_2$ und $MoTe_2$ nur synthetisch erhalten werden können. Im Gegensatz zu den Trichalkogeniden lassen sich alle Dichalkogenide kristallin, auch in Form von Einkristallen, erhalten.
Zur Darstellung des Disulfids werden heute im wesentlichen folgende fünf Synthesewege beschritten [57]:

1) Aus den Elementen; ein inniges Gemenge der Elemente im stöchiometrischen Verhältnis wird bei 570 °C in einer evakuierten Quarzampulle erhitzt. Man erhält stets die hexagonale Modifikation. Weiteres Tempern bei 900 - 1000 °C führt zu sehr gut kristallisierten Produkten.

   Bei hohen Temperaturen neigen die Quarzampullen zur

Explosion, so daß man bei möglichst tiefen Temperaturen arbeitet.

2) Reaktion einiger Molybdänverbindungen (Oxide, Halogenide etc.) mit Schwefel oder Schwefelwasserstoff.

3) Reaktion von Schwefel mit MoO_3 oder einem Molybdat in einer Alkalikarbonatschmelze bei etwa 900 °C. Man erhält die rhomboedrische Modifikation.

4) Thermische Zersetzung der höheren Sulfide bei 200 °C im Vakuum oder im N_2-Strom. Man erhält die hexagonale Modifikation; allerdings in Abhängigkeit von der Temperatur und oder weniger stark fehlgeordnet.

5) Chemische Transportreaktion, ausgehend von den Elementen oder höheren Sulfiden und Halogenen als Transportmittel. Man kann beide Modifikationen synthetisieren, auch in Form von Einkristallen.

Die Diselenide und Ditelluride werden mit Hilfe der Synthesewege 1) bzw. 5) dargestellt.

Eine weitere Methode gab 1889 A. de Schulten [51] an. MoS_2-Kriställchen finden sich nach der Reaktion von MoO_3 mit S in einer Kaliumkarbonatschmelze. 1957 konnten Bell und Herfert [52] zeigen, daß rhomboedrisches (3 s-MoS_2) Molybdändisulfid gebildet wurde. Die Produkte sind jedoch stets durch MoO_2 verunreinigt:

$$2\ MoO_3 + S \longrightarrow 2\ MoO_2 + SO_2$$

$$MoO_2 + 3\ S \longrightarrow MoO_2 + SO_2$$

Eine empirisch gefundene Formel für das Endprodukt lautet MoO_yS_x, wobei $\sum y + x \geqslant 2$.

Das korrespondierende Diselenid kann auf diese Art und

Weise nicht erhalten werden.
Towle (1966) [53] bzw. Silverman (1967) [54] konnten polykristallines, rhomboedrisches $MoSe_2$ aus den Elementen mittels einer Girdle-Hochdruck-Hochtemperatur Anlage (bis zu 70 kbar und 2000 °C) synthetisieren.
1968 schließlich veröffentlichen Cambi und Elli Arbeiten [55,56], in denen die hydrothermale Synthese von polykristallinem $MoSe_2$ und amorphem $MoTe_2$ ausgehend von MoO_3 und Selen bzw. Tellur sowie Reduktionsmitteln beschrieben werden.

Die Molybdändichalkogenide gehören zur großen Gruppe der Dichalkogenide anderer Elemente mit hexagonalen oder trigonalen Schichtenstrukturen. Derartige Strukturen entstehen durch das Übereinanderlegen von Dreifachschichten XMX (X = Chalkogen, M = Metall). Die Chalkogenatome X in unmittelbar benachbarten Schichten sind in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet. Im Disulfid und Diselenid besitzt Molybdän eine trigonal-prismatische Koordination. In der angelsächsischen Literatur werden solche Dreifachschichten im allgemeinen als "slabs" oder "sandwiches" bezeichnet. Diese slabs können nun wiederum zueinander in paralleler oder antiparalleler Art und Weise angeordnet werden, um Strukturen zu formen, bei denen eine, zwei oder mehrere Einheiten aufeinanderfolgen, wobei verschiedene polymorphe Modifikationen stöchiometrisch identischer Verbindungen entstehen. Die beiden durch geordnetes Aufschichten der slabs gebildeten Modifikationen sind:

a) die hexagonale, in der pro Einheitszelle zwei slabs MoX_2 enthalten sind und zwar in antiparalleler Orientierung (2 s-MoX_2, 2 H-MoX_2)

b) die rhomboedrische, in der pro Einheitszelle (bei hexagonaler Aufstellung) drei slabs MoX_2 in paralleler Orientierung enthalten sind. (3 s-MoX_2, 3 R-MoX_2)

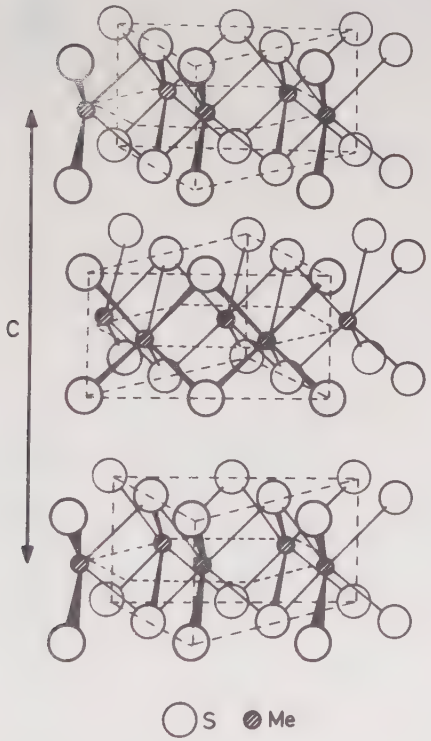


Abb. 9 Struktur von 2 s-MoS_2 (Molybdänit) mit eingezeichneten "slabs"

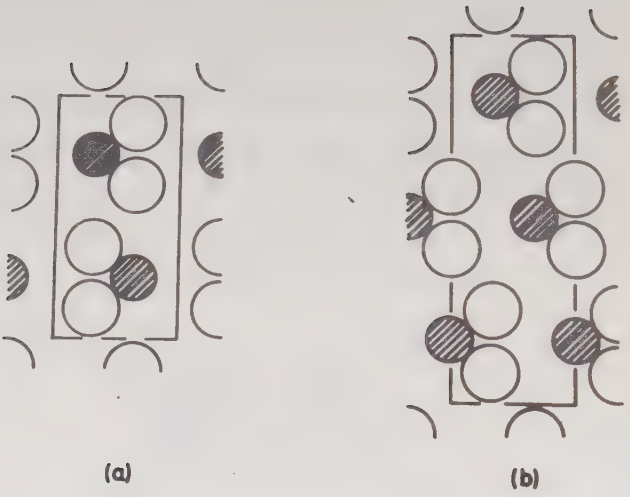


Abb. 10 Projektion der Strukturen von 2 s-MoS_2 (a) und 3 s-MoS_2 in die (110) Ebene

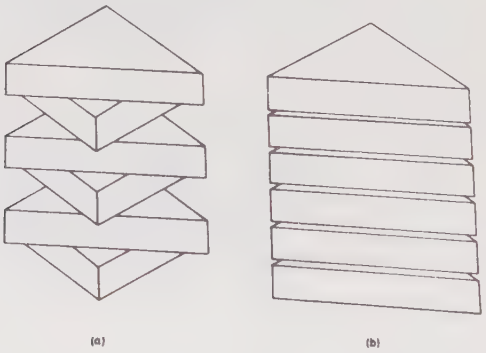


Abb. 11 a) hexagonales MoS_2, aufgebaut durch Translation der slabs + Drehung um 180 ^{o} bzw. 60 ^{o} um die hexagonale Achse

b) rhomboedrisches MoS_2, Translation der slabs

Das hexagonale MoS_2 kommt als Mineral Molybdänit in großen Naturvorkommen vor, während die rhomboedrische Modifikation erst kürzlich in Kanada und in der Schweiz in geringen Mengen entdeckt werden konnte.
$MoTe_2$ besitzt bis unterhalb 875 °C die hexagonale Struktur vom Molybdänittyp, oberhalb dieser Temperatur liegt es als monoklines $MoTe_2$ vor; Molybdänit hat eine ungeordnete oktaedrische Koordination.

Ausgehend von elektrostatischen Betrachtungen sollte die höher symmetrische oktaedrische Koordination des Metallatoms stabiler als die trigonal prismatische sein, doch mit Hilfe von MO - Berechnungen ist es möglich, die Bevorzugung der trigonal-prismatischen Orientierung zu beweisen [58,59].
Die irreversible Transformation der rhomboedrischen 3 R-Modifikation durch Tempern im Vakuum bei 1000 °C hängt von einigen Parametern wie Kristallinität des Sulfids, Partialdruck des Schwefels u.a., ab.
Von Bedeutung ist auch die Beobachtung, daß man durch Mörsern von 3 R-MoS_2 in einer Kugelmühle 2 s-MoS_2 erhält [57].
Oberhalb 1100 °C zersetzt sich MoS_2 in Mo_2S_3 und Schwefel, bei noch höheren Temperaturen zerfällt Mo_2S_3 in die Elemente.
Die Dichalkogenide mit trigonal-prismatischer Koordination des Molybdäns sind diamagnetische Halbleiter.
Über die Phasenbreite der Molybdändichalkogenide liegen in der Literatur zahlreiche, z.T. sehr unterschiedliche Daten vor.

Tab. 1

Gitterkonstanten der Molybdändichalkogenide

	a Å	c Å	RG	Lit.
2 s-MoS_2	3,160	12,294	P 6_3/mmc	57)
3 s-MoS_2	3,163	18,37	R 3 m	57)
2 s-$MoSe_2$	3,288	12,903	P 6_3/mmc	60)
3 s-$MoSe_2$	3,296	19,392	R 3 m	53)
2 s-$MoTe_2$	3,519	13,964	P 6_3/mmc	61)
H.T.$MoTe_2$	6,33(a)	13,86	P 2_1/m	62)
	3,496(b)	ß=93,917°		

4.4. Niedere Chalkogenide

Zu den sogenannten niederen Chalkogeniden des Molybdäns zählt man heute Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung Mo_2X_3 (X = S, Se, Te); alle Chalkogenide sind bekannt.

Bis vor wenigen Jahren war umstritten, ob Mo_2S_3 als Zwischenprodukt bei der thermischen Zersetzung von MoS_2 auftritt. Heute weiß man durch Arbeiten von Opalovskii et al. [63], daß bei der Temperung von 2 H-MoS_2 bei 1280 °C - 1300 °C nach zehn bis zwölf Stunden die stahlgraue Phase mit hohem metallischen Glanz der Zusammensetzung Mo_2S_3 auftritt.

Die Strukturdaten des Mo_2S_3 basieren auf Pulveraufnahmen. Mo_2S_3 ist monoklin mit a=8,6335, b=3,208, c=6,092 Å, ß= 104°43', Z=2, Raumgruppe P 2_1/m, d=5,806 g/cm^3. [50]

Andere Autoren schreiben dem Mo_2S_3 eine orthorhombische Struktur zu. [64]

Mo_2S_3 dissoziert bei 1600 °C in die Elemente. Eine nichtstöchiometrische Verbindung der Zusammensetzung $Mo_{2,06}S_3$ wird in einigen Veröffentlichungen angegeben [65-67].

Neuere Untersuchungen der niederen Chalkogenide Mo_2Se_3 und Mo_2Te_2 haben gezeigt, daß diese Substanzen unterschiedliche Zusammensetzungen mit engem Homogenitätsbereich besitzen. Die Autoren [68,69] formulieren diese Chalkogenide des Molybdäns als Mo_3Se_4 (Homogenitätsbereich $MoSe_{1,30}$-$MoSe_{1,40}$; thermisch stabil von 1180-1250 °C) bzw. Mo_3Te_4 (Homogenitätsbereich $MoTe_{1,33}$-$MoTe_{1,45}$; thermisch stabil von 750-950 °C).

Die Darstellung der niederen Selenide und Telluride gelingt nach drei Methoden:

1) thermische Zersetzung der entsprechenden Dichalkogenide
2) Reaktion von stöchiometrischen Gemengen der Elemente in einer evakuierten Quarzampulle
3) Reaktion des Molybdäns mit dem korrespondierenden Dichalkogenid in einer evakuierten Quarzampulle

Mo_3Se_4 und Mo_3Te_4 sind isostrukturell, ihre Kristalle sind monoklin.

Die Strukturdaten aus Pulveraufnahmen lauten:

	Symmetrie	a	b	c	ß	Z
Mo_3Se_4	monoklin	4,61	4,77	6,62	93°09'	1
Mo_3Te_4	monoklin	4,87	5,09	7,04	93°46'	1

5. Das System Molybdän - Sauerstoff

5.1. Einleitung

Das System ist außerordentlich komplex, genaue Phasengrenzen konnten bis zum heutigen Tag nicht festgelegt werden. Da im Verlauf dieser Arbeit nur Molybdänverbindungen mit Oxidationsstufen des Molybdäns zwischen + 4 und + 6 vorkamen, beschränkt sich die folgende Übersicht auf die im Bereich von MoO_2 bis MoO_3 auftretenden Oxidphasen.
Dieses Gebiet ist auch das am besten untersuchte, während niedere Oxide wie Mo_2O_3, MoO und Mo_3O von einigen Autoren zwar beschrieben wurden, deren tatsächliche Existenz aber noch einer Bestätigung bedarf.
Auch von den im Gebiet MoO_2-MoO_3 auftretenden Oxiden werden in der Zusammenfassung nur solche aufgeführt, deren genaue Zusammensetzung, Kristallstruktur (Einkristallaufnahmen) und Bildungsbedingungen bekannt sind und unabhängig voneinander von mehreren Autoren bestätigt wurden, wenn auch gewisse Diskrepanzen z.B. bei den Gitterkonstanten nach wie vor bestehen.
Für das Auftreten weiterer Oxidphasen gibt es bereits zahlreiche Hinweise in der Literatur, die Daten sind jedoch noch zu unpräzis.

5.2. Tabellarische Zusammenfassung der Molybdänoxide

In der Tabelle 2 sind die nach den in Kap. 5.1. erwähnten Kriterien ausgesuchten Oxide des Molybdäns mit ihren wichtigsten Daten zusammengefaßt.[70)]

Tab. 2

Oxid	Gitterkonstant.	RG	Symm.	Farbe
MoO_2	a= 5,608 b= 4,842 c= 5,517 ß=119°75'	$P\,2_1$	monoklin	braun
Mo_4O_{11}	a= 24,49 b= 5,457 c= 6,752	Pnma	o.-rhomb.	rot
Mo_4O_{11}	a=24,54 b= 5,439 c= 6,701 ß=94,28°	$P\,2_1/a$	monoklin	rot
$Mo_{17}O_{47}$	a=21,61 b=19,63 c= 3,951	P ba 2	o.-rhomb.	blau
Mo_5O_{14}	a=23,00 c= 3,937	p 4g	tetragon.	violett
Mo_8O_{23}	a=16,88 b= 4,052 c=13,39 ß=106,19	P 2/a	monoklin	violett
Mo_9O_{26}			monoklin	violett
$Mo_{18}O_{52}$	a= 8,145 α=102,67 b=11,89 ß= 67,82 c=21,23 γ=109,97	P $\bar{1}$	triklin	schwarz
MoO_3	a= 3,9628 b=13,855 c= 3,6964	P bnm	o.-rhomb.	gelb

In der Abbildung zwölf ist ein Schema der Existenzbereiche der Molybdänoxide wiedergegeben [70,71].

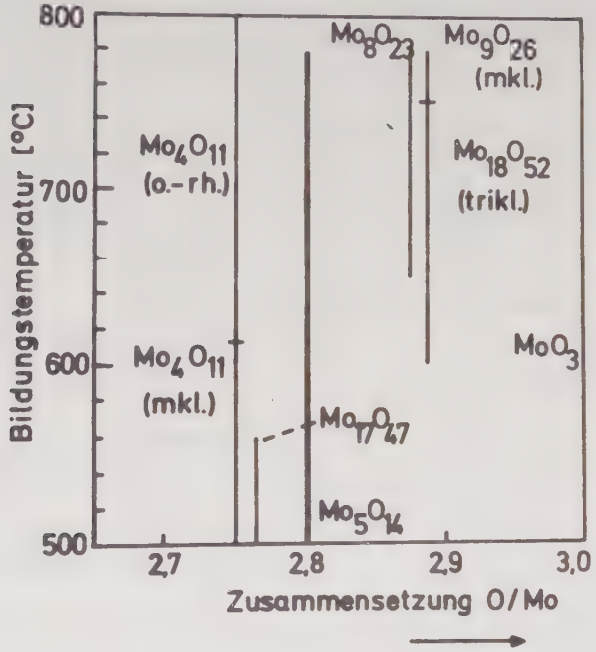


Abb. 12 Existenzbereiche der Molybdänoxide

5.3. Darstellung und Strukturbeschreibung der Molybdänoxide [70]

In diesem Kapitel wird die jeweilige Struktur kurz beschrieben und die Art der Darstellung angegeben.
Die Strukturbeschreibung der Molybdänoxide wird durch die Auffassung vereinfacht, daß die Oxide mittels über Ecken oder Kanten verknüpften MoO_x - Polyeder aufgebaut sind.

Am häufigsten tritt das MoO_6 - Oktaeder als Polyeder auf, doch auch MoO_4 - Tetraeder und MoO_7 pentagonale Bipyramiden kommen vor.

Alle Molybdänoxide besitzen als Basisstruktur einen der vier folgenden Strukturtypen:

TiO_2 (Rutil), ReO_3, MoO_3 und der sogenannte $W_{18}O_{49}$ - Typ.

Da als einziges Molybdänoxid nur das Dioxid MoO_2 zur großen Familie der Oxide vom Rutil-Typ gehört, und es außerdem als untere Oxidationsgrenze bei den durchgeführten Versuchen nicht von Bedeutung war, wird auf eine Strukturbeschreibung verzichtet.

5.3.1. Molybdänoxide vom ReO_3 - Typ

Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, Mo_4O_{11} (monoklin und orthorhombisch) lassen sich alle auf das Rheniumtrioxidgitter als Basistyp zurückführen.

5.3.1.1. Mo_8O_{23} (monoklin) und Mo_9O_{26} (monoklin)

Mo_8O_{23} bzw. Mo_9O_{26} entstehen beim Erhitzen von Mischungen aus MoO_3 und MoO_2 auf 650 - 780 °C für Mo_8O_{23} und 750 - 780 °C für Mo_9O_{26} in evakuierten Quarzampullen (Mo_8O_{23} auch durch Zersetzen von $Mo_{17}O_{47}$ bei 630 °C). Bei 785 °C zerfällt es in MoO_3 und orthorhombisches Mo_4O_{11}, dasselbe geschieht mit Mo_9O_{26} bei 800 °C. Unterhalb der Bildungstemperatur sind die Substanzen bemerkenswert thermostabil.

In Abweichung zur Grundstruktur des ReO_3 erstrecken sich

diese beiden Strukturen unendlich nur in Richtung der (001) Fläche und bilden dabei Schichten mit endlicher Breite. Die Breite der Schicht hängt von der Anzahl der miteinander verketteten MoO_6 - Oktaeder ab: 8 Oktaeder sind über Ecken beim Mo_8O_{23} und 9 Oktaeder beim Mo_9O_{26} hintereinander verknüpft. Die gegenseitige Verbindung solcher Schichten erfolgt durch gemeinsame Kanten von an den Schichtgrenzen liegenden Oktaedern. Daher werden einige der Sauerstoffatome durch drei Metallatome anstatt durch zwei koordiniert, was das relative Sauerstoffdefizit zu MoO_3 bedingt.

5.3.1.2. Mo_4O_{11} (monoklin und orthorhombisch)

Die orthorhombische Hochtemperaturmodifikation des Mo_4O_{11} bildet sich im Temperaturbereich von etwa 615 - 800 °C wiederum aus MoO_2 - MoO_3 Gemischen im evakuierten Quarzrohr. Erhitzt man es drei Wochen auf 550 °C, so wandelt es sich in die monokline Modifikation um, ist aber nach einer Woche bei 590 °C unverändert.
Monoklines Mo_4O_{11} tritt bei entsprechenden Versuchsbedingungen etwa unterhalb von 615 °C auf, ebenso bildet es sich bei der thermischen Zersetzung von MoO_3 im Vakuum bei 549 °C und 608 °C. Beim zweiwöchigen Erhitzen auf 655 °C bildet es sich in die orthorhombische Modifikation um, ist aber wiederum einem zweiwöchigen Erhitzen auf 634 °C gegenüber resistent.
Auch diese Strukturen enthalten aus MoO_6 - Oktaedern auf-

gebaute Schichten des ReO_3 - Typs. Der wesentliche Unterschied ist der, daß die Schichten untereinander durch MoO_4 - Tetraeder über gemeinsame Ecken mit den Oktaedern zweier benachbarter Schichten verbunden sind.
Die Mo_4O_{11} - Modifikationen unterscheiden sich nun in der relativen Orientierung der benachbarten Schichten. Bezeichnet man eine Schicht vom ReO_3 - Typ mit A und ihr Spiegelbild, abgebildet in eine Ebene parallel zur ersten Schicht, mit A', so hat die monokline Struktur die Sequenz AAAA und die orthorhombische Modifikation die Sequenz AA'AA' usw.

5.3.2. Molybdänoxide vom MoO_3 - Typ

Neben MoO_3 selbst gehören noch $Mo_{18}O_{52}$ und seine Homologe, also $Mo_{13}O_{38}$ und $Mo_{26}O_{75}$, zu diesem Basistyp.

5.3.2.1. Molybdäntrioxid

Die Darstellung von MoO_3 geschieht in der Technik durch diverse Abröstverfahren von Molybdänit (Molybdänglanz, MoS_2). Im Labor kann man MoO_3 durch Glühen von Molybdänsulfiden oder anderen Molybdänverbindungen an der Luft erhalten. Eine anschließende Resublimierung bei 800 °C im Sauerstoffstrom liefert hochreines MoO_3.
In Verbindung mit Aluminiumoxid Al_2O_3 findet Molybdäntrioxid in der Technik vorwiegend als Katalysator in der organischen Chemie Verwendung.

Der sehr seltene Schichtstrukturtyp des MoO_3 ist in der Abbildung 13 wiedergegeben.

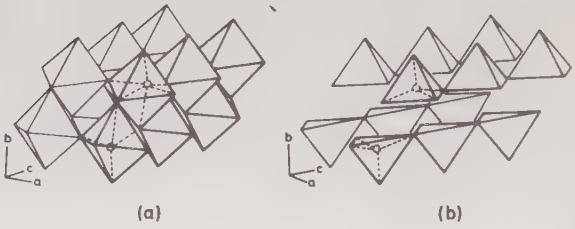


Abb. 13 Kristallstruktur des MoO_3. Polyeder einer Ebene werden dargestellt, aufgebaut aus MoO_6-Oktaedern (a) oder aufgebaut aus MoO_4-Tetraedern (b).

Die Schichten, jeweils aus MoO_6-Oktaedern in zwei Ebenen übereinander aufgebaut, sind parallel zur (010) Ebene. Innerhalb einer solchen Schicht sind die Oktaeder über gemeinsame Kanten verknüpft, so daß in (001) Richtung zick-zack-förmige Oktaederketten entstehen. Jeder Oktaeder hat eine freie Ecke, so daß das Sauerstoffatom nur an ein Molybdänatom gebunden ist. Der Aufbau der einzelnen Schichten erfolgt nun so, daß diese freien Oktaederspitzen einer Schicht zwischen die Oktaederspitzen der benachbarten Schicht zeigen.

Eine weitere kristalline MoO_3 - Phase wurde von Yoche [71] während des Kristallwachstums von MoO_3 aus der Gasphase beobachtet. Die dabei entstehende flüssige Phase scheint ähnlich wie einige polymere Species in der Gasphase aus zu Ringen verknüpften MoO_4-Tetraedern zu bestehen. Der erstarrte Festkörper hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als gewöhnliches MoO_3.

5.3.2.2. $Mo_{18}O_{52}$ und verwandte Strukturen ($Mo_{13}O_{38}$ und $Mo_{26}O_{75}$)

Die Darstellung von $Mo_{18}O_{52}$ erfolgt durch dreitägiges Erhitzen einer Mischung der Bruttoformel $MoO_{2,95}$ aus MoO_2 und MoO_3 in einer evakuierten Quarzampulle bei Temperaturen zwischen 600 °C und 750 °C. Es bilden sich schwarze, unregelmäßige Kristalle aus. Beim Erhitzen auf 760 - 780 °C entsteht aus $Mo_{18}O_{52}$ das ß'-Oxid Mo_9O_{26}. Bei 550 °C zersetzt sich $Mo_{18}O_{52}$ langsam in MoO_3 und monoklines Mo_4O_{11}.

In drei Tagen auf 650 °C in evakuierten Quarzampullen erhitzten Mischungen aus Mo und MoO_3 mit der Bruttozusammensetzung $MoO_{2,90}$ findet man die $Mo_{13}O_{38}$ - Oxidphase.

Die ξ''-Phase, das $Mo_{26}O_{78}$, erhält man aus einer MoO_2-MoO_3-Mischung mit der Bruttozusammensetzung $MoO_{2,90}$, die fünf Tage in einer evakuierten Quarzampulle auf 650 °C erhitzt wird, oder auch durch zweitägiges vorsichtiges Tempern von MoO_3 bei Temperaturen um 650 °C; ebenfalls in einer evakuierten Quarzampulle.

Auf die Beschreibung der allesamt äußerst komplizierten Strukturen soll hier verzichtet werden, ausführliche Diskussionen findet man in einer Arbeit von Kihlborg [72].

5.3.3. Molybdänoxide mit Netzwerkstrukturen

Nur zwei Oxide, $Mo_{17}O_{47}$ und Mo_5O_{14}, gehören zu diesem Strukturtyp.

Bei entsprechenden Versuchen wie bisher entsteht die α-Phase in Form von flachen, dünnen schwarzen Nadeln bei Temperaturen unterhalb von 560 °C. Bei 630 °C zersetzt es sich in orthorhombisches Mo_4O_{11} und Mo_8O_{23}, ist aber nach einwöchigem Erhitzen auf 580 °C unverändert.

Wird ein entsprechendes MoO_2 - MoO_3 - Gemisch kurze Zeit auf Temperaturen unterhalb von 530 °C erhitzt, so erhält man Mo_5O_{14}.

Nach einem erst kürzlich veröffentlichten Verfahren entsteht auch Mo_5O_{14} beim Überströmen von erhitztem MoO_3 mit HCl - Gas.[73]

Auf die Strukturbeschreibung auch dieser komplexen Oxide soll ebenfalls verzichtet werden, sie findet sich bei Kihlborg [70]. Nur soviel sei gesagt, daß neben MoO_6 - Oktaedern auch MoO_7 pentagonale Bipyramiden auftreten.

6. Das System Molybdän - Sauerstoff - Wasserstoff

6.1. Einleitung

Molybdän - Oxid - Hydrate sind schon lange bekannt. Heute gilt die Existenz eines definierten Dihydrats $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ und dreier Monohydrate $MoO_3 \cdot H_2O$ als gesichert [74]. Darüber hinaus gelang Glemser die Darstellung einer Serie von Oxihydroxiden der allgemeinen Zusammensetzung $MoO_{3-x}(OH)_x$ (X = 0,5; 1; 1,6; 2), sowie zusätzlich eine Verbindung $Mo_5O_8(OH)_8$ [75,76]. Röntgendiagramme zeigen eine enge strukturelle Verwandtschaft mit dem Ausgangsoxid MoO_3, dessen schrittweise Reduktion die obigen Oxid - Hydroxide liefert. Glemser führte daher den Begriff der "genotypen Hydroxidreihe" für diese Substanzen ein [75].

Darüber hinaus werden in der Literatur von anderen Autoren eine Unzahl weiterer Phasen als Oxid - Hydroxide oder als Hydrate beschrieben, in denen Molybdän in formalen Oxidationsstufen zwischen + 4 und + 6 vorliegt. Zum Teil werden solchen Verbindungen auch definierte Röntgenspektren zugeordnet, ausführliche Strukturdaten sind aber nicht bekannt [77].

Von größtem Interesse ist in diesem Zusammenhang auch das Auftreten des sogenannten Molybdänblau. Glemser konnte auch erstmals beweisen, daß Molybdänblau weder eine einzige Verbindung noch eine einheitliche Reduktionsstufe zugrunde liegt, sondern mehrere Oxid - Hydroxide und auch Oxide im Oxidationsbereich zwischen $MoO_{2,50}$ und $MoO_{2,97}$ als Molybdänblau auftreten [75].

Glemser unterscheidet die einfachen Molybdänblauarten in Blauoxide sowie Blauoxidhydrate, wobei letztere noch in kristalline und röntgenamorphe Verbindungen aufgeteilt werden. Ein anderer Autor differenziert das einfache Molybdänblau in Molybdänblau I ($10\ MoO_3 \cdot Mo_2O_5$) und Molybdänblau II ($8\ MoO_3 \cdot 2\ Mo_2O_5$) [79].

Die nach Glemser zu den Blauoxiden zählenden Verbindungen Mo_9O_{26} und Mo_8O_{23} sind bereits im Kapitel 5.3.1.1. besprochen worden, im Folgenden werden nur diejenigen Molybdäntrioxidhydrate und Molybdänoxidhydroxide kurz charakterisiert, deren Existenz als gesichert anzusehen ist.

Anzumerken ist noch, daß nur Festkörper behandelt werden. Gasförmige Species wie $MoO_2(OH)_2$ und $Mo_7O_{18}(OH)_6$ seien im Rahmen dieser Übersicht nur an dieser Stelle erwähnt [80].

6.2. Molybdäntrioxid - Hydrate

6.2.1. $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$

Für die Darstellung des Dihydrats kommen im wesentlichen zwei Verfahren zur Anwendung:

a) nach Carpeni: MoO_3 wird bis zur Sättigung in konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Einkristalle in Form zitronengelber transparenter Prismen werden aus den im Verhältnis 1:3 verdünnten Lösungen bei 20 - 25 °C gewonnen [81].

b) nach Rosenheim bzw. Freedman: eine wässrige Natrium-

molybdatlösung wird bei Raumtemperatur in 5 N Salpetersäure gegossen. Innerhalb einiger Wochen kristallisiert $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ aus [82,83].

Schwarzmann bewies mit Breitlinien H-Kernresonanz- und infrarotspektroskopischen Untersuchungen, daß das Wasser in Form von H_2O - Molekülen vorliegt, das Dihydrat also weder H_3O^+- Ionen noch OH-Gruppen enthält [84].

Nach Strukturuntersuchungen sollte die Verbindung korrekter als $\left[MoO_3(OH_2)\right] \cdot H_2O$ Molybdän-hydrato-trioxid-hydrat oder Molybdän-aquo-trioxid-hydrat formuliert werden [85].

Die Schichtenstruktur des $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ ist vereinfacht als partiell (eindimensional) hydrolisierte ReO_3 - Struktur aufzufassen. Die Hälfte der in der Struktur vorhandenen Wassermoleküle befindet sich zwischen den aus $MoO_5(H_2O)$ - Oktaedern bestehenden Schichten und wird nur durch ein Wasserstoffbrückensystem gebunden. Es kann daher relativ leicht unter Bildung des Monohydrats bei Temperaturen zwischen 50 °C und 100 °C abgegeben werden. Über die Art der Wasserabgabe besteht noch weitgehende Unklarheit in der Literatur.

Die monokline Überstrukturzelle des $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ hat folgende Gitterkonstanten [85]:

$a = 10,476\ \text{Å}$

$b = 13,822$

$c = 10,606$

$\beta = 91,62\ °$

$V = 1535,3\ \text{Å}^3$

$Z = 16$

$RG = P\ 2_1/c$

6.2.2. $MoO_3 \cdot H_2O$

Vom Monohydrat des Molybdäntrioxids sind drei Modifikationen bekannt [74], zwei, die nach Rosenheim [82] als weiße Molybdänsäure α-$MoO_3 \cdot H_2O$ bzw. gelbe Molybdänsäure ß-$MoO_3 \cdot H_2O$ bezeichnet werden, sowie eine dritte weiße Modifikation, die nicht weiter charakterisiert wird.

6.2.2.1. α - $MoO_3 \cdot H_2O$

Zur Darstellung werden in der Literatur zahlreiche Verfahren angegeben; sei es durch Einengen einer Molybdänsäuredihydratlösung bei 40 - 50 °C, Erhitzen einer salzsauren Dihydratlösung auf 75 °C, oder mehrmonatiges Stehenlassen einer salpetersauren Natriummolybdatlösung, stets erhält man $MoO_3 \cdot H_2O$ in Form asbestartig verwachsener weißer bis farbloser, mechanisch empfindlicher Nadeln.

Über die Art der Entwässerung und eine Strukturumkehr in die ß-Modifikation in Abhängigkeit von der Temperatur liegen in der Fachliteratur keine übereinstimmenden Angaben vor.

α-$MoO_3 \cdot H_2O$ kristallisiert triklin mit folgenden Strukturdaten [86]:

$a = 7{,}372$ Å

$b = 6{,}553$

$c = 3{,}707$

$\alpha = 104{,}36$ °

ß = 88,25 °

γ = 114,34 °

V = 157,5 Å^3

Z = 2

RG = P $\bar{1}$

Die Struktur besteht aus $MoO_5(H_2O)$ - Oktaedern, die über Kanten zu unendlichen Oktaederdoppelketten verknüpft sind. Jedes Oktaeder ist über gemeinsame Kanten mit zwei weiteren Oktaedern verknüpft. Neben den drei Brückensauerstoffatomen hat jedes Mo - Atom zwei endständige Sauerstoffatome, sowie als Teil des Koordinationsoktaeders ein koordinativ gebundenes H_2O - Molekül.
Vereinfacht läßt sich die Struktur des α-$MoO_3 \cdot H_2O$ als eine verzerrte kubisch - dichteste Kugelpackung der Sauerstoffatome mit teilweiser Besetzung der oktaedrischen Lücken durch Molybdän auffassen.

6.2.2.2. ß - $MoO_3 \cdot H_2O$

Die Entwässerung des Dihydrats bei ca. 60 - 100 °C stellt die einzige Synthesemöglichkeit des gelben ß-$MoO_3 \cdot H_2O$ dar.
Bei weiterer Temperaturerhöhung auf ca. 115 °C wird das Monohydrat vollständig zu Molybdäntrioxid entwässert.
Die Strukturdaten für ein durch Entwässerung bei 80 °C erhaltenes Monohydrat lauten: [74]

a = 7,55 Å

b = 10,69

c = 7,28

$\beta = 91^{\circ}$

Die Raumgruppe ist wahrscheinlich P $2_1/c$.

Die Struktur des ß-Monohydrats läßt sich möglicherweise direkt von der des Dihydrats durch Entfernen des Zwischenschichtkristallwassers ableiten (siehe Kap. 6.2.1.).

6.3. Molybdänoxid - Hydroxide

Die nach Glemser [76] vom MoO_3 abstammende genotype Hydroxidreihe läßt sich in folgendem Schema zusammenfassen:

Mo-Oxidationsgrad	Hydroxide
6,00	MoO_3
5,50	$Mo_4O_{10}(OH)_2$ od. $MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$ blau
5,00	$Mo_2O_4(OH)_2$ blau
4,80	$Mo_5O_8(OH)_8$ braun
4,40	$Mo_5O_7(OH)_8$ od. $MoO_{1,8}(OH)_{1,2}(H_2O)_{0,2}$ bordeauxrot
4,00	$Mo_5O_5(OH)_{10}$ od. $MoO(OH)_2$ olivgrün

6.3.1. $Mo_4O_{10}(OH)_2$ bzw. $MoO_{2,5}(OH)_{0,5}$ [87]

Reduziert man MoO_3 in salzsaurer Aufschlämmung mit Zink, so erhält man ein stahlblaues Produkt der Zusammensetzung $Mo_4O_{10}(OH)_2$.

Besonders reines $Mo_4O_{10}(OH)_2$ erhält man aus Mischungen von MoO_3 und Mo der Zusammensetzungen $MoO_{2,75}$ - $MoO_{2,85}$ die zusammen mit Wasser in einer evakuierten Glasampulle vier Wochen bei 110 °C getempert werden.

Einkristalle in Form prismatischer schwarzer Kristalle konnten von Wilhelmi aus Mischungen von MoO_2 - MoO_3 im Verhältnis $MoO_{2,75}$, die in einer "girdle" - Hochdruckapparatur zwei Stunden bei 25 kbar behandelt wurden, erhalten werden [88].

Als Druckmedium diente Pyrophyllit $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$, ein Mineral, das im Temperaturbereich zwischen 600 °C und 1000 °C Wasserstoff abgibt, der die partielle Reduktion des MoO_3 zu $Mo_4O_{10}(OH)_2$ bewirkt haben könnte.

Die Strukturdaten des orthorhombischen $Mo_4O_{10}(OH)_2$ lauten:

a = 3,888 Å
b = 14,082
c = 3,734
V = 204,4 Å^3
RG = Nr. 63 Cmcm

Die Struktur ist der des MoO_3 sehr verwandt.

6.3.2. $Mo_2O_4(OH)_2$

Wird die Reduktion von MoO_3 mit großem Überschuß an Zn mit starker bis konzentrierter Salzsäure vorgenommen, so entsteht unter Farbumschlag über blau ein bordeauxrotes Präparat $Mo_5O_7(OH)_8$, das unter dem Einfluß von Luftsauerstoff in eine Blauverbindung $Mo_2O_4(OH)_2$ übergeht.

Das blaue Kristallpulver weist monokline Symmetrie auf, mit:

a = 3,885 Å
b = 14,63
c = 3,795
γ = 96,90°
Z = 2

6.3.3. $Mo_5O_7(OH)_8$ bzw. $MoO_{1,8}(OH)_{1,2}(H_2O)_{0,2}$ [87)]

Wie bereits im Kapitel 6.3.2. angegeben entsteht das bordeauxrote $Mo_5O_7(OH)_8$ durch die Reduktion von MoO_3 mit Zink in überschüssiger Salzsäure, oder auch durch Thermolyse von $Mo_5O_5(OH)_{10}$ (siehe Kap. 6.3.4.).

Die instabile Substanz besitzt ein charakteristisches Röntgenspektrum.

6.3.4. $Mo_5O_5(OH)_{10}$ bzw. $MoO(OH)_2$

Das Endprodukt der Reduktionsreihe des MoO_3 mit Zink und

Salzsäure (jetzt konzentriert) stellt das olivgrüne, außerordentlich luftempfindliche $Mo_5O_5(OH)_{10}$ dar. Eventuell ist die Substanz als Hydrid $H_2Mo_5O_7(OH)_8$ zu formulieren, da sie im Vakuum Wasserstoff abspaltet.

6.3.5. $Mo_5O_8(OH)_8$

Diese braune Verbindung erhält man durch Kochen von $Mo_5O_5(OH)_{10}$ mit Kalilauge unter Sauerstoffausschluß. Das Kristallpulver ist nach ein bis zwei Tagen an der Luft in blaues $Mo_2O_4(OH)_2$ übergegangen.

6.3.6. $Mo_8O_{15}(OH)_{16}$

Außerhalb der genotypen Oxid - Hydroxide konnte noch eine weitere kristalline Blauverbindung gefunden werden: $Mo_8O_{15}(OH)_{16}$. Mischt man $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ mit Mo im Verhältnis $MoO_{2,80}$ - $MoO_{2,90}$ und erhitzt diese Mischung mehrere Wochen in einer evakuierten Glasampulle auf 110 °C, so erhält man das definierte $Mo_8O_{15}(OH)_{16}$ als an der Luft stabile Blauverbindung.

7. Präparativer Teil

Sämtliche eingesetzten Reagenzien waren p.a. Chemikalien der Firmen Merck, Riedel de Haën, Schuchardt, Alpha Inorganigs und Baker. Zusätzlich wurden die Festkörper röntgenographisch untersucht, Fremdlinien traten nicht auf.
Das verwendete Wasser stammte aus einer Bidestillationsanlage mit Stickstoffspülung.

7.1. Versuche zur hydrothermalen Synthese von MoS_2

7.1.1. Umsetzung von MoO_3 mit Schwefel

In ersten Vorversuchen sollte überprüft werden, ob bereits ein Gemenge aus MoO_3 und Schwefel unter hydrothermalen Bedingungen reagiert; eventuell sogar unter Bildung von MoS_3.
Zu diesem Zweck wurde die Anlage mit senkrechter Anordnung der Bomben gewählt. Die fein gemörserten Gemenge aus MoO_3 und S werden jeweils in Quarzampullen von 5 mm Durchmesser und ca. 100 mm Länge eingefüllt und mit Wasser zu einem Füllgrad von 60 % beschickt. Die Proben wurden bei Temperaturgradienten im Bereich von 200 $\longrightarrow$ 100 °C bis zu 300 $\longrightarrow$ 150 °C zwischen drei und sieben Tagen und Drucken zwischen 500 und 2000 atm behandelt.
Die Quarzrohre zeigten außen eine merkliche Trübung durch den Angriff des Druckmediums Wasser; je höher Druck und Temperatur, desto stärker die Trübung. Unter dem Mikros-

terschiedlich dicken, übereinanderliegenden Schichten bestünde.

Innen waren die Quarzampullen stets glatt und ließen auch unter dem Mikroskop keinen merklichen Angriff erkennen. Die Substanz sah nach Auswaschen und Trocknen bei allen durchgeführten Syntheseversuchen gleich schwarz und auch unter dem Mikroskop durchgehend amorph aus. Debye - Scherrer Aufnahmen zeigten dennoch relativ scharfe Reflexe von MoO_3 und einige schwache Reflexe, die MoO_2 zugeordnet werden können.

Die Bildung von Molybdänsulfiden konnte in keinem Fall beobachtet werden. Ergänzende Versuche mit zusätzlichem Natriumformiat als Reduktionsmittel und ansonsten gleichen Bedingungen brachten keinen Fortschritt, das Debyeogramm zeigte nur die verstärkte Bildung von MoO_2.

Da der bei diesen ersten Versuchen vorgegebene Druck von 500 bis 2000 atm nur als Außendruck zum Schutz der Quarzampullen dient, während sich der eigentliche Druck im Reaktionsraum nur als Funktion von Temperatur und Füllgrad einstellt, wurde noch ein weiterer Versuch im Nikkelrohr in der mit CO_2 als Druckmedium arbeitenden Anlage durchgeführt. Bei einem Druck von 22 000 psi wurde ein Temperaturgradient von 300 $\longrightarrow$ 250 °C eingestellt, die Reaktionsdauer betrug vier Tage.

Die ebenfalls von gelblich-weiß in schwarz geänderte Substanz hatte beim Zubereiten einer Debye-Scherrer Aufnahme nicht in dem Maße pulverigen Charakter wie bei den obigen Versuchen und zeigte unter dem Mikroskop bei star-

ker Vergrößerung glitzernde Partikelchen. Die Debye-Scherrer Aufnahme zeigte scharfe und kräftige Röntgenreflexe selbst im Rückstrahlbereich. Die Phasenanalyse ergab überraschenderweise nicht eine Molybdänverbindung, sondern Ni_3S_2, eine Substanz, die auch als Mineral "Heazelwoodit" in der Natur gefunden wird.

Tab. 3 Debye-Scherrer Aufnahme des Reaktionsproduktes aus MoO_3 und Schwefel

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	Ni_3S_2 $d_{Lit.}$	I/I_o	MoO_2 $d_{Lit.}$	I/I_o	MoO_3 $d_{Lit.}$	I/I_o
1	21,70	s	4,10	4,099	70				
2	26,10	m	3,41			3,41	100		
3	27,39	vw	3,26					3,260	100
4	29,81	vw	3,00					3,006	13
5	31,12	vs	2,844	2,880	100				
6	31,98	vw	2,798			2,804	30		
7	34,30	vw	2,614					2,607	6
8	37,06	vw	2,426			2,420	85		
9	37,80	s	2,380	2,390	60				
10	44,42	s	2,039	2,040	60				
11	38,10	vw	2,362	2,360	30				
12	45,80	vw	1,981					1,982	13
13	50,37	vs	1,812	1,810	100				
14	50,09	vw	1,821	1,816	100				
15	53,80	w	1,704			1,704	80		
16	54,87		1,672	1,672	30				

Fortsetzung Tab. 3:

17	55,34	vs	1,660	1,660	100		
18	60,37	vw	1,533			1,530	40
19	66,78	vw	1,401			1,402	10
20	68,54	w	1,369	1,370	40		
21	69,25	w	1,357	1,357	30		
22	73,13	m	1,294	1,290	50		
23	77,63	w	1,230	1,230	40		

In Tabelle 3 koinzidieren die stärksten Reflexe und auch die Mehrheit aller Beugungsringe ausgezeichnet mit den Literaturwerten für Ni_3S_2. Einige zusätzliche schwache Reflexe lassen sich ebenfalls gebildetem MoO_2 und nicht umgesetztem MoO_3 zuordnen.

7.1.2. Züchtungsversuche von MoS_2 aus Reaktionslösungen

Grundgedanke bei diesen Syntheseversuchen war die Möglichkeit, in der analytischen Chemie Sulfide mit Hilfe des Reagenzes Thioacetamid CH_3CSNH_2 aus erhitzten Lösungen auszufällen. Übertragen auf das vorliegende Problem heißt das, sich eventuell bildende Molybdänsulfide quasi gleich im "statu nascendi" hydrothermalen Bedingungen auszusetzen. Außerdem sollte versucht werden, einer unerwünschten Mitreaktion des Nickelrohres durch das Vorhandensein des Molybdäns in bereits gelöster Form zuvorzukommen. Ausgangspunkt der Versuche war folgende idealisierte Reaktionsgleichung:

$Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O + 2\ CH_3CSNH_2 + HCOONa + H_2O \longrightarrow MoS_2 +$
$2\ CH_3COONa + 2\ NH_4OH + NaHCO_3$

Natriumformiat sollte als Reduktionsmittel dienen.
Die Substanzen wurden im stöchiometrischen Verhältnis gemäß obiger Gleichung eingesetzt, die absolute Menge wurde im Verhältnis 1:3 variiert. Einmal wurde das Readuktionsmittel im Überschuß zugegeben.
Alle Syntheseversuche wurden im verschweißten Nickelrohr in der mit CO_2 betriebenen Anlage durchgeführt, die Dauer lag zwischen vier und zehn Wochen, als Außendruck wurden 18 000 psi vorgegeben. Die Temperaturgradienten lagen im Bereich von 170 $\longrightarrow$ 150 °C und 245 $\longrightarrow$ 200 °C.
Bei Versuchsende war wie bisher im gesamten Nickelrohr schwarze Substanz verteilt.
Erstaunlicherweise zeigte nur die Versuchsreihe mit dem Temperaturgradienten von 245 $\longrightarrow$ 200 °C, unabhängig von der eingewogenen Substanzmenge, sehr scharfe Röntgenreflexe. Alle anderen Produkte schienen mehr oder weniger röntgenamorph zu sein, denn auf dem Debyeogramm waren nur sehr schwache Schatten zu erkennen. Die Auswertung der deutlichen Debye-Scherrer Aufnahmen ergab das nun völlig fremdlinienfreie Diagramm des Ni_3S_2 - Heazelwoodit.
Molybdän ist offenbar in Lösung geblieben, oder, was aber unwahrscheinlich ist, lag nur in röntgenamorphen Verbindungen vor.

Tab. 4 Debye-Scherrer Aufnahme von Ni_3S_2 - Heazelwoodit [89]

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	Ni_3S_2 $d_{Lit.}$	I/I_o
1	21,70	s	4,10	4,089	70
2	31,05	vs	2,680	2,880	100
3	37,73	s	2,384	2,390	60
4	38,18	m	2,357	2,360	30
5	44,41	s	2,040	2,040	60
6	50,18	vs	1,818	1,818	100
7	54,98	m	1,670	1,673	30
8	55,34	s	1,660	1,660	100
9	68,43	m	1,371	1,370	40
10	69,25	m	1,357	1,357	40
11	69,88	w	1,346	1,350	30
12	73,40	m	1,290	1,290	50
13	77,62	m	1,230	1,230	40
14	78,46	w	1,219	1,220	30
15	81,08	w	1,186	1,190	20
16	82,95	vw	1,164	1,170	10
17	86,09	w	1,130	1,130	20

Der nächste Versuchsschritt war nun der, statt des Natriumformiats ein stärkeres Reduktionsmittel einzusetzen. Dabei bietet sich Formaldehydnatriumsulfoxylat HOH_2C -

$SO_2Na \cdot 2\ H_2O$ an, das im Handel unter dem Namen Rongalit angeboten wird. Rongalit ist in schwach salzsaurer Lösung nicht nur ein starkes Reduktionsmittel, sondern es dient auchals Schwefel-Spender. Die übrigen Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den Versuchen mit Natriumformiat als Reduktionsmittel.
Die erhaltenen wiederum schwarzen Substanzen lieferten durchweg ein schwaches verwaschenes Debyeogramm mit (gemittelt) neun Reflexen von Ni_3S_2, drei von MoO_2 und nur zwei, die eventuell MoO_3 zugeordnet werden können.

Die erwünschte Bildung eines Molybdänsulfids konnte also auch unter diesen Bedingungen nicht einmal als untergeordnetes Nebenprodukt beobachtet werden.

7.1.3. Kristallisationsversuche mit eingesetztem MoS_x

Aus einer Lösung von 10 g $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 100 ml Wasser, die mit Salzsäure leicht angesäuert wurde (pH$\sim$4), ist mit Thioacetamid über mehrere Tage in der Wärme braunes MoS_x (x$\sim$3) ausgefällt worden. Der braune Niederschlag wurde anschließend mit Rongalit versetzt und der nunmehr schwarze Niederschlag abzentrifugiert. Aus dem Zentrifugat und der überstehenden Lösung wurde eine Suspension bereitet und in eine Quarzampulle bis zu einem Füllgrad von 70 % eingefüllt.
Solche zubereiteten Ampullen wurden nach dem üblichen Verfahren evakuiert und abgeschmolzen und in der mit CO_2

außendruck sind 12 500 psi eingestellt worden, der Temperaturgradient betrug 170⟶150 °C, die Versuchsdauer lag bei zwei Wochen.
Die bei diesen Bedingungen erhaltenen schwarzen Substanzen lieferten durchweg extrem schwache und diffuse Röntgenreflexe. Nur drei Reflexe waren in etwa auszumessen: 2ϑ = 12°, 34°, 60°. Eine Zuordnung dieser Reflexe war nicht möglich und erscheint auch wenig sinnvoll. Um das erwünschte MoS_2 handelt es sich nicht, denn die getrocknete Substanz war relativ spröde und zeigte keinesfalls das für MoS_2 typische Schmierverhalten bei mechanischer Einwirkung.

Eine weitere Versuchsreihe wurde unter modifizierten Bedingungen durchgeführt.
Wieder ist MoS_x während mehrerer Tage aus einer 10 %-igen wässrigen Natriummolybdatlösung, die mit Salzsäure jetzt auf einen pH von 2 eingestellt war, ausgefällt worden. Durch Abzentrifugieren und Aufschlämmen mit einem Teil der überstehenden Lösung wird eine gelb-rote Suspension bereitet und in eine Quarzampulle zu einem Füllgrad von 70 % eingefüllt.
Nach viertägiger hydrothermaler Behandlung bei einem Außendruck von 8 000 psi und einem Temperaturgradienten von 170⟶150 °C erhält man in der Ampulle einen schwarzen Bodenkörper mit überstehender blauer Lösung.

Die getrocknete schwarze Substanz zeigte ebenfalls sprö-

reflexe waren ebenfalls weitgehend diffus, aber besser als bei obigem Versuch erkennbar. Soweit die Linien ausmessbar sind werden sie in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 5 Debye-Scherrer Aufnahme der aus MoS_x erhaltenen Substanz

Nr.	2ϑ	I/I_o	$d_{gem.}$ Å
1	12,3	m	7,20
2	16,0	m	5,54
3	18,7	m+	4,75
4	22,0	vw	4,04
5	25,3	w	3,52
6	27,2	w	3,28
7	29,4	w	3,04
8	32,8	s	2,73
9	35	m	2,56
10	40	w	2,25
11	46	vw	1,97
12	50,3	w	1,81
13	53,2	w	1,72
14	58	s	1,59

Wie bereits begründet, sind die Linien nicht exakt bestimmbar und können daher bestenfalls als Anhaltspunkt dienen.

Dennoch wurde der Versuch der Zuordnung zu bekannten Ver-

dele sich um eine einheitliche Substanz, zum zweiten mit der Basis, die Reflexe stammen von unterschiedlichen Verbindungen, die gemeinsam nebeneinander in der Substanz vorliegen. Als Grundlage diente der ASTM - Index von 1972. Es wurden jeweils Kombinationen der Elemente Mo-S-H-O-Na-C-N-Cl-Si systematisch überprüft mit dem Ergebnis, daß es sich zumindest nicht um eine einheitliche bekannte Substanz handelt. Auch die Möglichkeit der Mischung führte zu keinem befriedigenden Ergebnis; sicherlich kann man alle Reflexe gängigen Molybdänverbindungen formal zuordnen, jedoch ist kein Zusammenhang erkennbar. Daher wurde in der Tabelle 5 auf die vergleichende Angabe dieser Verbindungen verzichtet.

7.1.4. Reaktion von MoO_3 mit Thioacetamid in stark salzsaurer Lösung

Die Versuchsreihen sind grob in zwei Gruppen einzuteilen: einmal wurden Mischungen aus MoO_3 und Thioacetamid mit Rongalit und bei der zweiten Gruppe ohne Rongalit hydrothermal behandelt.
Gemeinsam war die Zugabe von 32 %-iger Salzsäure bis zu einem Füllgrad der Quarzrohre von 55 bzw. 60 %, 6500 bis 7000 psi Außendruck, Reaktionszeiten von ein bis zwei Wochen und folgenden Temperaturgradienten:

a) 200 $\rightarrow$ 160 °C
b) 220 $\rightarrow$ 200 °C
c) 280 $\rightarrow$ 230 °C

Stets erhält man schwarze Bodenkörper in den Quarzampullen, die im getrockneten Zustand offenbar durchweg röntgenamorph schienen, denn keinerlei Röntgenreflexe traten auf.

7.1.5. Reaktion von Molybdän mit Schwefel in salzsaurer Lösung

100 bis 200 mg Mo und 200 bis 400 mg S wurden jeweils in der Achatreibschale miteinander verrieben, in eine Quarzampulle gegeben, die stets mit 5 N Salzsäure zu 60 % gefüllt wurde.

Diese Quarzampullen wurden zwischen zwei und vier Wochen hydrothermal behandelt bei Außendrucken um 12 000 psi und Temperaturgradienten im Bereich von 200⟶160 °C und 290⟶240 °C.

Das Endprodukt der Reaktionen war stets ein schwarzer Festkörper am Boden der Ampulle.

Alle isolierten Substanzen zeigten in Bezug auf die Lage der Reflexe dasselbe Röntgendiagramm, allerdings mit der wesentlichen Einschränkung, daß die im Temperaturgradienten von 290⟶240 °C gewonnene Probe nach zwei wie nach vier Wochen die weitaus ausgeprägtesten Beugungsringe aufwies; bei niedrigeren Endtemperaturen wurden die Linien zusehends diffuser.

Die Analyse des letztgenannten Diagramms ergab die Bildung von Mo_2S_3, verunreinigt durch ebenfalls entstandenes hexagonales 2 H-MoS_2, also Molybdänit.

Tabelle 6 enthält die gemessenen Röntgenreflexe und die

vergleichenden Literaturwerte.

Tab. 6 Debye-Scherrer Aufnahme von Mo_2S_3

Nr.	2 ϑ	I/I_o	d	Mo_2S_3 $d_{Lit.}$	Mo_2S_3 I/I_o	2 H-MoS_2 $d_{Lit.}$	2 H-MoS_2 I/I_o
1	14,02	vs	6,32			6,15	100
2	14,97	vs	5,92	5,94	8		
3	16,62	m	5,33	5,43	85		
4	21,10	w	4,21	4,21	30		
5	23,00	vw	3,87	3,83	4		
6	28,02	vw	3,18	3,13	18		
7	29,71	w	3,01	3,01	30		
8	31,70	w	2,823	2,82	45		
9	32,52	m	2,753	2,76	18	2,737	16
10	34,66	w	2,588	2,60	18		
11	35,20	s	2,550	2,55	40		
12	36,59	vw	2,456	2,46	14		
13	38,82	w	2,320	2,31	25		
14	39,66	s	2,272			2,277	45
15	40,40	m	2,233	2,24 2,22	50 40		
16	41,10	w	2,196	2,19	25		
17	43,03	m	2,102	2,10	100		
18	44,08	w	2,054	2,03	35	2,049	14
19	44,87	w	2,020				
20	46,40	w	1.957	1,96	20		
21	47,32	w	1,922	1,92	14		
22	49,64	m	1,836	1,84	18	1,830	25

Fortsetzung der Tabelle 6

23	53,67	m	1,708	1,71	45		
24	54,90	w	1,672	1,68	12		
25	57,50	w	1,603	1,60	20		
26	60,35	w	1,534	1,54	10	1,538	12
27	64,15	m	1,452	1,45	4		

Die angegebenen MoS_2 - Röntgenreflexe sind die intensivsten des reinen Molybdändisulfidspektrums. Andere MoS_2 - Beugungsreflexe liegen entweder sehr nahe bei denen des Mo_2S_3, so daß sie, falls vorhanden, nicht voneinander unterschieden werden konnten, oder aber ihr Auftreten ist nicht festgestellt worden.

Eine umfangreiche systematische Variation der Parameter wie Temperatur, Füllgrad, Substanzmengen, Art des Reduktionsmittels, Versuchsdauer, wäre notwendig, um präzise Synthesebedingungen für reines MoS_2 einerseits und reines Mo_2S_3 andererseits in die Hand zu bekommen.

Aus apparativen und zeitlichen Gründen war es leider nicht möglich, weitere Untersuchungen der oben angeschnittenen Art durchzuführen.

7.2. Versuche zur hydrothermalen Synthese von $MoSe_2$

7.2.1. Umkristallisation von 2 H-$MoSe_2$

Zur Einführung in die Materie wurden einige Umkristalli-

sationsversuche mit käuflichem 2 H-$MoSe_2$ vorgenommen. Das Ziel waren Einkristalle von $MoSe_2$, die einmal nach einem in der Literatur beschriebenen Verfahren aus polykristallinem Molybdändiselenid gewonnen werden können, zum anderen sollte auch versucht werden, $MoSe_2$ hydrothermal mit Wasser in Lösung zu bringen und im Temperaturgradienten als Einkristalle auszukristallisieren.

Bei dem Verfahren von Evans und Hazelwood [90] wird ein evakuiertes Quarzrohr mit fein verteiltem $MoSe_2$ - Pulver drei Tage bei 1070 °C erhitzt. Es bilden sich am Ampullenrand bis zu 1 cm große flache hexagonale Plättchen von $MoSe_2$.
Ein nachvollzogener Versuch ergab jedoch einen außerordentlich starken Angriff der Quarzampulle, die an mehreren Stellen dünnwandig wie Papier wurde. Eine Isolierung der Substanz war unmöglich.
Diese teilweise Zerstörung der Quarzampulle wurde auf eventuell vorhandene Fettrückstände in Verbindung mit Feuchtigkeit zurückgeführt, und die weiteren Versuche erfolgten dann mit speziell vorbehandelten Reaktionsgefäßen.
Nach den üblichen Reinigungsverfahren wird die Ampulle mehrere Tage mit Wasser verdünntem RBS-Konzentrat gespült, anschließend mit Wasser gewaschen, mit Äther gespült und getrocknet. Es folgt eine halbstündige Behandlung mit Flußsäure/Salpetersäure im Verhältnis 1:1 mit Spülung und Trocknung wie zuvor. Nun tempert man die Ampulle längere Zeit im Sauerstoffgebläse und eva-

kuiert sie anschließend mehrere Stunden mit einer Quecksilberdiffusionspumpe, wobei die Ampulle häufig mit der Bunsenbrennerflamme abgefächelt wird.
Derartig behandelte Quarzampullen von ca. 12 cm Länge und 16 mm Durchmesser werden mit $MoSe_2$ drei Tage im Kammerofen bei 1080 °C erhitzt. In der Tat erhält man zum Teil regelmäßig sechseckige Kristallplättchen mit metallischem Glanz, die entweder aus dem Kristallpulver herauswachsen, oder sich auch an der Ampullenwand gebildet haben.
Allerdings wiesen die Kristalle nur eine maximale Größe von ca. 0,5 cm auf, die große Masse war sehr viel kleiner; die Röntgenaufnahme ergab reines $MoSe_2$.

Bei den hydrothermalen Umkristallisationsversuchen wurden jeweils 500 bis 1500 mg $MoSe_2$ - Pulver in eine Quarzampulle eingewogen, Wasser bis zum Füllgrad von 70 % eingefüllt und die evakuierten Ampullen jeweils zwischen drei und zwölf Wochen in der mit CO_2 betriebenen Anlage bei einem Temperaturgradienten von stets 240 ⟶ 200 °C behandelt.
Das Ergebnis war immer dasselbe: der äußere Habitus des $MoSe_2$ - Pulvers war nach wie vor unverändert, keinerlei Kristallisationseffekte waren unter dem Mikroskop erkennbar.
Auch die Röntgenbeugungsaufnahmen ließen visuell keine Deutung erhöhter Kristallisation zu.

Ein weiterer Versuch der Umkristallisation sollte bei

höheren Drucken als bisher durchgeführt werden. Notwendigerweise mußte dieses Experiment im Nickelrohr durchgeführt werden; bei einem Temperaturgradienten von 360 ⟶ 300 °C und 15 000 psi wurde das mit $MoSe_2$ und Wasser gefüllte Nickelrohr zwei Wochen in der mit CO_2 betriebenen Anlage hydrothermal behandelt.
Die röntgenographische Auswertung der erhaltenen Substanz zeigt die Tabelle 7.

Tab. 7 Umkristallisation von $MoSe_2$ im Nickelrohr

				$MoSe_2$		Ni_3Se_4		Ni	
Nr.	2 ϑ	I/I_o	d	$d_{Lit.}$	I/I_o	$d_{Lit.}$	I/I_o	$d_{Lit.}$	I/I_o
1	13,72	s	6,45	6,50	80				
2	21,00	w	4,23			4,24	40		
3	27,49	vw	3,25	3,241	20				
4	29,90	s	3,08			2,979	60		
5	31,36	m	2,852	2,846	80				
6	34,37	vw	2,609	2,611	10				
7	37,94	vs	2,371	2,368	100				
8	42,08	m	2,147	2,149	40				
9	44,34	w	2,042					2,034	100
10	47,58	s	1,911	1,908	60				
11	48,22	vw	1,887			1,888	80		
12	52,75	s	1,735			1,735	100		
13	53,54	vw	1,712			1,713	80		
14	55,85	m	1,646	1,646	100				
15	56,99	w	1,616	1,616	50				

Fortsetzung der Tabelle 7

16	57,90	vw	1,593	1,592	40		
17	65,61	vw	1,423	1,422	40		
18	69,54	w	1,352	1,351	60		
19	70,50	vw	1,336			1,336	40
20	72,45	vw	1,304	1,303	50		
21	73,59	vw	1,287			1,287	20
22	76,91	w	1,240	1,24	30		

Die Angaben in Tabelle 7 zeigen, daß auch unter diesen Bedingungen das Nickelrohr unter Bildung von Ni_3Se_2 mitreagiert. Offenbar sind beim Aufsägen des Rohres Nickelspäne in die Substanz gelangt und für die Nickellinie im Spektrum verantwortlich.

Im übrigen scheinen die Beugungsringe des $MoSe_2$ nach der hydrothermalen Behandlung schärfer zu sein; ein Zeichen für stattgefundenen Kristallisationsprozeß. Trotz längerer Suche unter dem Mikroskop konnten aber keine größeren Kristallpartikel oder gar Einkristalle isoliert werden.

7.2.2. Syntheseversuche nach Cambi [55,56)]

Cambi und Elli haben eine Reihe hydrothermaler Synthesen veröffentlicht, unter anderem haben sie durch die Umsetzung von MoO_3 mit Selen und Natriumformiat oder Oxalsäure bei 312 °C und 100 atm schon nach 16 Stunden röntgenamorphes $MoSe_2$ erhalten.

Zur Überprüfung dieser Synthesemöglichkeit werden in ein

Nickelrohr 0,5 g MoO_3, 1 g Se und 0,7 g HCOONa eingewogen. Das mit Wasser aufgefüllte verschweißte Nickelrohr wurde zwei Wochen bei 11 200 psi im Temperaturgefälle von 340⟶300 °C hydrothermal behandelt.
Das komplexe Debyeogramm des erhaltenen Festkörpers zeigt die Tabelle 8.

Tab. 8 Debye-Scherrer Diagramm des $MoSe_2$ Syntheseversuchs nach Cambi

				Ni_3Se_2		MoO_2		MoO_3	
Nr.	2 ϑ	I/I_o	d	$d_{Lit.}$	I/I_o	$d_{Lit.}$	I/I_o	$d_{Lit.}$	I/I_o
1	21,00	m	4,23	4,24	40				
2	25,80	vw	3,45			3,41	100	3,463	61
3	29,65	s	3,01	3,02	80				
4	29,91	s	2,99	2,98	60				
5	32,93	m	2,720						
6	33,94	vw	2,641					2,655	35
7	37,30	m	2,411	2,42	60	2,420	85		
8	38,60	vw	2,332					2,332	12
9	42,80	s	2,113	2,12	80				
10	44,59	w	2,032						
11	46,36	w	1,958					1,60	17
12	48,15	s	1,890	1,888	80				
13	52,75	vs	1,735	1,735	100				
14	53,60	m	1,710	1,713	80	1,704	80		
15	61,42	vw	1,510	1,509	20				
16	62,46	vw	1,487	1,490	20				
17	66,17	vw	1,412	1,414	10				

Fortsetzung der Tabelle 8

18	70,50	w	1,336	1,336	40	1,340	10
19	73,68	vw	1,286	1,287	20		

Überwiegend hat sich augenscheinlich wieder Ni_3Se_2 gebildet, allerdings enthält die Probe auch eingesetztes MoO_3 und eventuell auch MoO_2, dessen Beugungsreflexe aber wie angegeben mit einigen des Nickelselenids koinzidieren, so daß keine zweifelsfreie Aussage in diesem Punkt möglich ist.

Die Tabelle 8 enthält außerdem einige Linien, die Nickel zugeordnet werden müssen. Die vergleichenden Literaturwerte sind nicht aufgeführt. Das Nickel stammt sicherlich vom Aufsägen des Rohres.

Die Bildung von $MoSe_2$, wie Cambi sie unter diesen Bedingungen beobachtet haben will, kann an Hand von Röntgendaten nicht bestätigt werden.

7.2.3. Syntheseversuche mit ausgefällten Mo - Se - Verbindungen

Selenige Säure, H_2SeO_3, wurde mit Zink und Salzsäure kurz bis zum Entstehen einer gelb-roten Lösung anreduziert, die nunmehr in eine wässrige Natriummolybdatlösung gegeben wird. Es entsteht sofort ein kräftiger rötlicher Niederschlag, der wahrscheinlich auch ausgefälltes elementares Selen in der roten, amorphen Modifikation enthält.

Die Aufschlämmung aus Niederschlag und überstehender Lösung wird im evakuierten 25 cm langen Pyrexglasrohr (Füllgrad 65 %) sechs Tage im Rohrofen mit einem Temperaturgradienten von 270⟶200 °C erhitzt. Der Rohrofen ist mit einer Neigung von etwa 45° gegen die Ebene befestigt, die heiße Zone ist unten. Bei Versuchsende findet man am Boden der Ampulle einen blau-schwarzen Solidus vor, aus dem in Richtung der kälteren Zone am anderen Ampullenende mehrere zentimeter lange, ca. 0,5 mm dicke Nadeln herauswachsen.

Die röntgenographische Auswertung der Nadeln zeigt Tabelle 9.

Tabelle 9 Debye-Scherrer Aufnahme von gezüchteten Selen - Nadeln

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	Se $d_{Lit.}$	I/I_o
1	23,54	s	3,78	3,78	53
2	29,73	vs	3,005	3,005	100
3	41,34	m	2,184	2,184	16
4	43,65	s	2,074	2,072	35
5	45,40	s	1,998	1,998	21
6	48,16	vw	1,889	1,890	3
7	51,75	s	1,766	1,766	21
8	55,71	m	1,650	1,650	9
9	56,21	m	1,636	1,637	12
10	61,29	m	1.512	1,5127	7
11	61,72	vw	1,503	1,5029	10
12	65,30	w	1,429	1,4291	9

Fortsetzung von Tab. 9

13	68,30	w	1,373	1,3727	4
14	71,65	w	1,317	1,3170	5
15	76,65	vw	1,243	1,2440	2
16	77,00	vw	1,238	1,2387	3
17	78,25	vw	1,212	1,2215	3
18	81,87	vw	1,177	1,1767	5
19	91,00	vw	1,081	1,0803	6

Die Nadeln bestehen demnach aus reinstem Selen in der grauschwarzen- metallischen hexagonalen Modifikation.

Die Bildung eines Molybdänselenids konnte bei keinem der durchgeführten Sytheseversuche festgestellt werden.

7.3. Versuche zur Hydrothermalsynthese von $MoTe_2$

7.3.1. Syntheseversuche nach Cambi

Cambi hat für seine $MoTe_2$ - Synthesen folgende Versuchsbedingungen gewählt:
Eine innige Mischung aus MoO_3, Tellur und Natriumformiat wird 48 Stunden bei 150 atm und 343 °C hydrothermal behandelt. Die Bildung von Molybdänditellurid sollte dabei nach folgender Reaktionsgleichung erfolgen:

$$MoO_3 + 2\ Te + 3\ HCOONa \xrightarrow{aq.} MoTe_2 + 3\ NaHCO_3 \cdot aq$$

Diese Angaben wurden als Richtschnur für die eigenen Versuche genommen.

Erste Vorversuche wurden in einem Laborautoklaven mit 270 ml Innenvolumen durchgeführt. Im Autoklaven befand sich eine evakuierte Pyrexglasampulle als Reaktionsgefäß mit der jeweiligen Substanzmischung.

Eine Pyrexampulle mit einem Innenvolumen von 44 ml wurde mit der nach Cambi im stöchiometrischen Verhältnis abgewogenen Substanz gefüllt, d.h. 1,5 g MoO_3, 2,6 g Te und 2,1 g HCOONa. Als Füllgrad wurden 60 % gewählt. Der Autoklav seinerseits wurde mit Wasser unter Berücksichtigung des Außenvolumens der Pyrexampulle zum Füllgrad von 77 % gefüllt. Eine Temperaturinnenmessung war bei der Autoklavenkonstruktion nicht möglich, an Hand des aufgeschraubten Manometers können jedoch die Reaktionstemperaturen im Inneren des Autoklaven als Funktion des Füllgrades abgeschätzt werden. Der senkrecht stehende Autoklav wird mit einem Rohrofen erhitzt. Bei einer Ofentemperatur von 470 - 475 °C stellte sich ein Druck von 200 atm ein, die Innentemperatur müßte demnach bei ca. 280 °C liegen.

Eine höhere Temperatur- und Druckbelastung ließ das Autoklavenmaterial leider nicht zu. Die Reaktionsdauer betrug 18 Tage. Bei Versuchsende weist die Pyrexampulle außen eine erhebliche milchige Trübung auf, war aber nicht durchreagiert.

Substanz in Form grau-schwarzen Pulvers befand sich nur am Boden der Ampulle, die überstehende Lösung besaß einen bläulichen Farbstich, und roch nach Tellurwasserstoff. Die Auswertung der Debye-Scherrer Aufnahme zeigt Tabelle 10.

Tabelle 10 $MoTe_2$ - Synthese nach Cambi

Nr.	2 ϑ	I/I_o	d	2 H-$MoTe_2$ d Lit.	2 H-$MoTe_2$ I/I_o	3 R-$MoTe_2$ d Lit.	3 R-$MoTe_2$ I/I_o	Te d Lit.	Te I/I_o	MoO_2 d Lit.	MoO_2 I/I_o	MoO_3 d Lit.	MoO_3 I/I_o
1	12,78	s	6,92	6,92	20							6,93	34
2	22,01	w	4,04										
3	23,03	m	3,86					3,86	20			3,81	82
4	26,05	s	3,42	3,47	14					3,41	100		
5	27,31	vs	3,27			3,28	23					3,260	100
6	28,61	vw	3,12			3,11	20						
7	29,23	w	3,06	3,04	40								
8	31,82	vw	2,812							2,804	30		
9	32,14	w	2,785	2,786	4	2,788	100						
10	33,15	w	2,702									2,702	19
11	33,65	m	2,663			2,636	12					2,655	35
12	34,01	w	2,636									2,607	6
13	35,19	vw	2,550	2,547	100								
14	36,96	m	2,432							2,433	50		
15	37,20	m	2,417							2,420	85		
16	37,47	w	2,400							2,405	40		

Fortsetzung von Tab. 10

17	38,28	m	2,351	2,313	4			2,351	37			2,332	12		
18	39,85	vw	2,262	2,281	6							2,271	18		
19	40,64	s	2,220					2,223	31						
20	41,10	vw	2,196			2,206	7								
21	41,64	vw	2,169							2,176	30				
22	43,57	w	2,077					2,087	11	2,171	10				
23	46,30	w	1,961									1,960	17		
24	47,19	w	1,926			1,924	5								
25	49,68	m	1,835	1,840	30	1,838	21	1,835	20	1,833	35				
26	50,42	m	1,810												
27	51,05	m	1,789			1,789	11	1,781	7						
28	52,05	vw	1,757	1,757	40			1,758	2						
29	52,76	w	1,735	1,737	40	1,734	7					1,733	17		
30	53,80	m	1,704	1,702	4					1,704	80				
31	56,98	vw	1,616					1,616	12						
32	58,12	vw	1,587							1,540	25	1,587	6		
33	60,38	m	1,533	1,520	6	1,530	10			1,530	40				
34	62,78	vw	1,480					1,479	13						

Die Phasenanalyse des komplexen Diagramms wurde durch die relativ unscharfen Reflexe erschwert. Aus diesem Grunde werden bei den Vergleichsdaten aus der Literatur auch eng benachbarte Bezugswerte in der Tabelle aufgeführt. Zusammenfassend läßt sich mit Sicherheit nach wie vor MoO_3 und Tellur in der Probe nachweisen, ebenso kann die Bildung von MoO_2 dank der kräftigen Reflexe konstatiert werden. Offenbar kam es auch zur Bildung eines Molybdänditellurids, doch gewissermaßen nur als "Verunreinigung".

An Hand der Röntgendaten kann keine eindeutige Entscheidung zwischen der hexagonalen und der rhomboedrischen Form gefällt werden.

Weiterführende Versuche im Pyrexglasrohr, in dem die Mischung aus MoO_3, Tellur, Natriumformiat und Wasser bei einem Füllgrad von 65 % enthalten war, führten bei einwöchigem Erhitzen bei 275 °C im Trockenschrank zur Ausbildung millimeter langer, wohlgebildeter Tellurnadeln und einem weitgehend aus MoO_2 und wenig Tellur bestehenden Bodensatz.

Die ersten Hochdrucksynthesen wurden in der mit Wasser als Druckmittel arbeitenden Anlage durchgeführt. Ein mit der Cambi'schen Mischung und Wasser gefülltes Silberrohr von ca. 100 mm Länge wird eine Woche bei 1500 atm und einem Temperaturgradienten von 370⟶250 °C hydrothermal behandelt.
Das aufgeschnittene Silberrohr zeigt verteiltes grauschwarzes Pulver, aus dem zahlreiche silberglänzende

Nadeln herausragen. Die Auswertung der Nadeln ergab reines Silber.

Die aus einer Norelco-Aufnahme gewonnenen Röntgendaten des Pulvers zeigt Tabelle 11.

Abb. 11 Norelco-Aufnahme von Ag_2Te - Hessit

Nr.	2	I/I_o	d	Ag_2Te $d_{Lit.}$	I/I_o
1	26,0	vw	3,42		
2	26,4	vw	3,37	3,36	11
3	28,2	w	3,16	3,155	29
4	29,9	vs	2,99	2,980	58
5	31,1	vs	2,87	2,872	100
6	33,3	vw	2,69	2,691	15
7	36,8	vw	2,44	2,446	9
8	38,8	w	2,32	2,321	100
9	39,2	vs	2,30	2,29 5	84
10	40,2	s	2,24	2,243	62
11	41,3	m	2,18	2,184	26
12	42,3	s	2,13	2,139	44
13	42,6	w	2,12	2,118	7
14	44,7	vw	2,03	2,022	12
15	47,2	vw	1,92	1,926	8
16	48,0	vw	1,86	1,854	5
17	51,6	vw	1,77	1,770	15
18	59,2	vw	1,69	1,691	11
19	64,7	vw	1,44		
20	67,0	w	1,40		

Das im Silberrohr gezüchtete Pulver besteht aus Ag_2Te, ein Tellurid, das unter dem Namen Hessit als Mineral in der Natur vorkommt.

Zur Ausschaltung der Reaktionsmöglichkeit des Tellurs mit Silber wurden die weiteren Versuche im evakuierten Quarzrohr von 5 mm Durchmesser ausgeführt. Der Ansatz war: 150 mg MoO_3, 260 mg Te, 500 mg Oxalsäure. Zur Vermeidung von Druckschäden am Quarzrohr wurde diesmal bei einem Druck von 750 atm gearbeitet, die übrigen Bedingungen wurden beibehalten.
Bei Versuchsende war die Quarzampulle trübe und zeigte eine aufgerauhte Oberfläche. Am Boden der Ampulle befanden sich kleine, glänzende Kristallnadeln, darüber lag schwarzes Pulver. Die Auswertung ergab für die Nadeln weitgehend Tellur neben etwas MoO_2 und MoO_3, während das Pulver MoO_2 neben etwas Tellur und MoO_3 enthält.
Entsprechende Versuche bei Temperaturgradienten von 290⟶220 °C bzw. 210⟶180 °C ergaben das im Prinzip selbe Ergebnis.

Einige Experimente, einerseits die Zersetzung des Quarzrohres durch das bei den gewählten Bedingungen sehr aggressive Wasser, und andererseits die Mitreaktion eines Edelmetallrohres dadurch zu umgehen, indem die evakuierten Quarzampullen in eine Silberhülle eingeschweißt wurden, schlugen allesamt fehl. Offenbar traten an den Ampullenoberflächen so große Druckdiskontinuitäten auf,

so daß sämtliche Ampullen schon zu Versuchsbeginn vom Druck regelrecht pulverisiert wurden.

Mit den von Cambi angegebenen Bedingungen wurden nun noch einige Versuche im Nickelrohr und in der mit CO_2 betriebenen Anlage durchgeführt. Der Temperaturgradient ist jeweils mit 370⟶250 °C eingestellt worden, die Enddrucke lagen im Bereich von 11 000 bis 22 000 psi, die Reaktionszeiten bei vier Wochen.
Die von der erhaltenen schwarzen Substanz erzeugten Röntgenreflexe sind in der Tabelle 12 wiedergegeben.

Tab. 12 Debye-Scherrer Aufnahme von $NiTe_{1,85}$ - Melonit

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	$NiTe_{1,85}$ $d_{Lit.}$	I/I_o	MoO_3 $d_{Lit.}$	I/I_o
1	12,84	w	6,89			6,93	34
2	16,85	vw	5,26	5,24	6		
3	25,61	vw	3,48			3,463	61
4	26,75	vw	3,33	3,33	8		
5	29,03	vw	3,08				
6	31,78	s	2,816	2,814	100		
7	34,05	w	2,633				
8	34,15	w	2,625	2,626	13	2,607	6
9	43,80	m	2,067	2,065	27		
10	47,25	m	1,924	1,926	29		
11	50,82	w	1,797	1,809	2		
12	52,90	w	1,731			1,733	17
13	58,00	m	1,590	1,590	16		

Fortsetzung von Tab. 12

14	59,55	m	1,552	1,551	22
15	61,36	vw	1,511		
16	66,55	w	1,405		
17	77,90	m	1,226		

Augenscheinlich hat sich unter den gewählten hydrothermalen Bedingungen $NiTe_{1,85}$ gebildet, ein Tellurid, das als Mineral Melonit in der Natur gefunden wird. Daneben liegt noch etwas nicht reagiertes MoO_3 vor.
Die am besten kristallisierte Substanz lieferte der Versuch mit 22 000 psi; bei niedrigerem Druck reagierte die Probe zwar in der beschriebenen Art und Weise, doch zeigt eine bei 11 000 psi erhaltene Probe deutlich diffusere Röntgenreflexe.

7.3.2. Reaktionsversuch von Mo mit Te in salzsaurer Lösung

Ein abschließender Versuch in der mit CO_2 betriebenen Anlage mit einer Mischung aus 200 mg Mo und 400 mg Te eingesetzt in einer evakuierten Quarzampulle, die zum Füllgrad von 60 % mit 5 N Salzsäure aufgefüllt wurde, ergab ebenfalls nicht die erwünschte Reaktion zu Molybdänditellurid. Denn nach zweiwöchigem Behandeln im Temperaturgradienten von 240⟶200 °C und 12 000 psi Außendruck bestand die Substanz nach wie vor aus Molybdän und Tellur, sowie einer Spur MoO_3.

7.4. Darstellung von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung des Monohydrats wurde Molybdäntrioxiddihydrat benötigt. Dabei wurden zwei Synthesewege beschritten, einer nach Angaben von Freedman und zwei eigene Verfahren.

7.4.1. Synthese nach Freedman

50 g Natriummolybdat gelöst in 100 ml Wasser werden in 300 ml 5 N Salpetersäure von Raumtemperatur gegeben. Der sich beim Eingießen bildende käsige weiße Niederschlag löst sich beim Umschwenken sofort wieder auf. Gießt man umgekehrt die Säure in die Molybdatlösung, so bilden sich sofort unlösliche saure Ammoniumpolymolybdate.

Läßt man eine solche Lösung mehrere Wochen absolut unbewegt und staub - d.h. Keime - frei stehen, so scheiden sich zunächst winzige gelbe Partikelchen ab, die dann recht schnell zu gelben, prismatischen Kristallen wachsen, die z.T. eine Größe von 2 - 3 mm in der Längsachse annehmen. Die quantitative chemische Analyse und eine pyknometrische Dichtebestimmung lieferten folgende Werte:

	Mo	H_2O
gef. %	53,3	20,1
ber. %	53,31	20,02

Die Dichte beträgt d = 3,12 g/cm^3

Tab. 13 Guinier-Aufnahme von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$

Innerer Standard: Quarz

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	$MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ $d_{Lit.}$	I/I_o
1	12,89	vs	6,88	6,90	100
2	13,35	vw	5,42		
3	23,59	m	3,77	3,77	30
4	24,30	m	3,66	3,67	30
5	24,84	vw	3,59		
6	25,76	m	3,46	3,45	35
7	26,92	m	3,31	3,31	45
8	27,54	s	3,24	3,24	45
9	29,44	vw	3,03	3,03	6
10	33,90	w	2,642	2,718	2
11	34,25	w	2,616	2,618	10
12	35,11	vw	2,554	2,550	6
13	35,53	vw	2,525	2,516	6
14	36,45	vw	2,463	2,452	4
15	39,11	w	2,301	2,305	12
16	43,08	vw	2,098	2,104	6
17	46,10	m	1,967	1,968	2
18	46,46	m	1,953	1,953	14
19	48,03	vw	1,893	1,890	6
20	48,70	w	1,833	1,838	10
21	52,83	w	1,731		
22	56,71	w	1,622		
23	58,90	w	1,567		
24	64,25	w	1,449		

7.4.2. Eigene Synthesen

Da sich bei einem der Kristallisationsversuche nach Freedman kein $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ bildete, sondern zentimetergroße $NaNO_3$-Kristalle in der gesättigten Lösung wuchsen, wurden Versuche zur Dihydratdarstellung mit modifizierten Bedingungen unternommen.
10 g Natriummolybdat $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ werden in 100 ml 5 N HNO_3 gelöst. Innerhalb einiger Monate wachsen wenige, ca. 1 mm große Kristalle. Der Anteil an Einkristallen war bei dieser Methode deutlich höher als bei nach Freedman gezüchtetem $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ mit vielen ineinander verwachsenen Kristallen.

Bei einem weiteren Experiment wurden 10 g Ammoniumheptamolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ in 100 ml 5 N $HClO_4$ gelöst. Nach etwa einem Jahr kristallisiert ein "Kuchen" aus winzigen, verwachsenen $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ Kriställchen aus. Einkristalle konnten aus dieser Masse nicht separiert werden. Außerdem bilden sich große, farblose Kristalle von NH_4ClO_4.

7.4.3. IR-Untersuchung von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$

In Abbildung 14 ist das IR-Spektrum von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ im Bereich von 4 000 bis 300 cm^{-1} abgebildet. Intensität und Lage der Absorptionsmaxima stimmen mit Literaturangaben sehr gut überein.

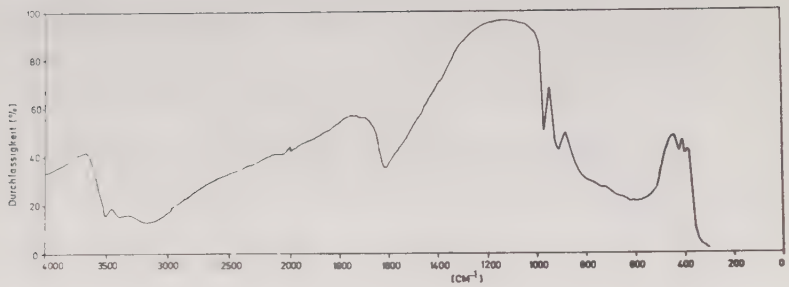


Abb. 14 IR-Spektrum von $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ in KBr

a) Bereich von 4000 - 1200 cm^{-1}

Im $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ liegt ein ausgedehntes O-H····H Brückenbindungssystem vor. Die OH-Valenz- und Deformationsschwingungen sind daher stark verbreitert.
Die Lagen der drei ν(O-H) Valenzschwingungen mit 3500, 3400 und 3180 cm^{-1} sind gegenüber den Banden reinen Wasserdampfes (3652 und 3756 cm^{-1}) beträchtlich verschoben, während die δ(HOH) Deformationsschwingung bei 1615 cm^{-1} sehr gut mit der des Wasserdampfes (1600 cm^{-1}) koinzidiert. Derartige Verschiebungen der Wellenzahlen sind ebenfalls auf das Wasserstoffbrückensystem zurückzuführen und werden auch in anderen Systemen beobachtet.

b) Bereich von 1200 - 300 cm^{-1}

In diesem Gebiet liegen die Molybdän-Sauerstoff Valenzschwingungsfrequenzen. Allgemein läßt sich sagen, daß die Lage der Absorptionsmaxima im Vergleich zum MoO_3 -

Spektrum stets zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind, der Grund hierfür ist wiederum im Wasserstoffbrückensystem zu suchen.
Weitere ausführlichere Informationen lassen sich in diesem IR-Bereich nicht aus dem Spektrum entnehmen, da unterhalb von 1000 cm^{-1} die Librationsbanden des Wassers auftreten.

7.5. Darstellung von $MoO_3 \cdot H_2O$

Syntheseversuche in einer der Hydrothermalapparaturen erschienen in diesem speziellen Fall nicht erfolgversprechend zu sein, denn einmal findet die Bildung nach bisherigem Kenntnisstand in saurem Milieu statt, also nur Quarzampullen als Reaktionsgefäße in Frage kämen, in denen sich der Druck nur als Funktion von Temperatur und Füllgrad einstellen läßt, und zum zweiten liegt mit großer Wahrscheinlichkeit die günstigste Bildungstemperatur des Monohydrats grob gesagt im Bereich von Raumtemperatur bis 120 °C, da oberhalb dieser Temperatur Dehydratisierung eintritt.
Die Versuche wurden daher weitgehend in einem thermostatisierten Wasserbad der Firma Lauda durchgeführt. Bei den Versuchen im Trockenschrank wurde die jeweilige Reaktionstemperatur durch ein neben den Glasampullen angebrachtes Thermometer ermittelt.
Als Ausgangssubstanzen kamen entweder Natriummolybdatlösungen unterschiedlichster Konzentrationen (im Bereich

von 50 mg $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ bis 12,5 g $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ in 25 ml Wasser gelöst) jeweils gemischt mit Salpetersäure, Perchlorsäure und Salzsäure mit Konzentrationen von 2 N bis konzentriert, zum Einsatz.

Alle Versuchsreihen wurden bei Temperaturen zwischen 50 und 200 °C durchgeführt. Oder als zweite Ausgangssubstanz diente selbst dargestelltes $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$, das entweder in Form der gewachsenen Kristalle, oder fein gemörsert eingesetzt wurde.

Alle Reaktionen wurden in verschlossenen, evakuierten Pyrexglasampullen bei Füllgraden zwischen 40 und 75 % durchgeführt.

Im übrigen sei schon an dieser Stelle erwähnt, daß dem Füllgrad bei diesen Temperaturbedingungen offenbar keine wesentliche Bedeutung zukommt, denn die Proben lieferten bei variiertem Füllgrad, aber ansonsten konstanten Bedingungen, stets gleiche Ergebnisse.

Für die Reaktionszeiten wurden Zeiträume zwischen einem Tag und zwei Monaten gewählt. Die Pyrexampullen waren immer waagrecht angebracht und erschütterungssicher befestigt. Um diese Fixierung im Wasserbad zu gewährleisten, wurden von der Institutswerkstatt spezielle Stahlklammern auf den Hebebühnen des Wasserbades angebracht.

Die im Wasserbad angebrachten Ampullen waren mit Sicherheit keinem Temperaturgradienten ausgesetzt, für die Proben im Trockenschrank kann das nicht ausgeschlossen werden. Doch wurde auch bei jenen Versuchen keine bevorzugte Wachstumszone in der Ampulle beobachtet.

Abgesehen von der Art der Kristallinität zeigten alle Substanzen das gleiche Aussehen: weiß und faserig.

7.5.1. Versuche mit $Na_2MoO_4 \cdot 2\ H_2O$ - Lösung als Ausgangssubstanz

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß reines $MoO_3 \cdot H_2O$ bei keinem dieser Versuche erhalten werden konnte. Stets lag neben dem Monohydrat Molybdäntrioxid vor, in den meisten Fällen sogar nur MoO_3, z.B. immer bei Temperaturen oberhalb von 120 °C. Unterhalb dieser Temperatur erzeugte MoO_3 nur mehr oder weniger diffuse Linien im Debye-Scherrer Diagramm, die aber dennoch zweifelsohne dem Trioxid zugeordnet werden können. Je höher die Temperatur, desto schärfer traten die MoO_3-Reflexe hervor.
Erstaunlicherweise bildet sich $MoO_3 \cdot H_2O$ offenbar verstärkt aus recht konzentrierten Na_2MoO_4-Lösungen, nämlich etwa im Bereich von 8 - 12 g Einwaage in 25 ml Wasser. Als günstigste Säurekonzentration konnte eine Normalität von 5 festgestellt werden, und zwar nur bei Salpetersäure. Versuche mit Perchlorsäure lieferten in keinem Fall $MoO_3 \cdot H_2O$. Stets entstand nur MoO_3.
Bei einem Versuch, der allerdings nicht reproduziert werden konnte, kristallisierte neben Molybdäntrioxid und dem Monohydrat auch das Dihydrat aus. Die zitronengelben Kristalle konnten einwandfrei separiert und analysiert werden. Die Reaktionsbedingungen lauten: 12,5 g Natriummolybdat in 25 ml Wasser werden zusammen mit 75 ml 5 N

Salpetersäure einen Monat bei 70 °C behandelt.
Bestkristallisierte Produkte erhält man bei Reaktionszeiten ab ca. zwei Wochen, eine Steigerung auf zwei Monate zeigt keinen wahrnehmbaren Effekt. Bei kürzeren Zeiten erhält man mikrokristallines Pulver oder körnige Substanz, die zwar beim Zerreiben die charakteristischen faserigen Eigenschaften zeigen, doch die typischen, büschel- bis strahlenförmig wachsenden Kristallnadeln bilden sich erst bei den oben erwähnten längeren Versuchszeiten. Die längsten Nadeln erreichen hierbei eine Länge von ca. 3 mm, diese bestehen allerdings aus reinem MoO_3 und kristallisierten auch nur in dieser Größe bei Temperaturen ab etwa 180°C. Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die aus verdünnten Lösungen auskristallisierten Nadeln als die am saubersten ausgebildeten, zum Teil mit Einkristalleigenschaften.
Wie bereits erwähnt, findet man den größten $MoO_3 \cdot H_2O$ Anteil nur in Proben, die aus konzentrierten Lösungen erhalten wurden. Leider bildet sich dabei nur ein einziger, fest verwachsener "Kristallkuchen", aus dem die Präparation von Kristallnadeln sehr problematisch ist, zumal sie gegen mechanische Einflüsse äußerst empfindlich sind und in Längsrichtung sehr leicht aufspalten.
Die Bildungsbedingungen von gut durchgebildeten Kristallnadeln einerseits und hohem Monohydratanteil andererseits stellten sich leider als konträr heraus.
Abschließend sei noch erwähnt, daß alle Substanzen mit aller Sorgfalt gewaschen werden müssen, denn ansonsten

treten im Debyeogramm Fremdlinien von ebenfalls gebildetem $Na_2MoO_4 \cdot 0,4\ H_2O$ auf. Einmal konnten auch neben den beschriebenen Nadeln kleine Kriställchen separiert werden, deren Röntgenaufnahme reines $Na_2MoO_4 \cdot 0,4\ H_2O$ ergab.
Aus Lösungen mit Molybdatkonzentrationen unter 100 mg in 25 ml Wasser kristallisierte keinerlei Substanz aus.
Bei Versuchen mit konzentrierter Salzsäure bildeten sich gut durchgebildete, millimetergroße Natriumchlorid-Würfel.

7.5.2. Versuche mit $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ als Ausgangssubstanz

Bei diesen Syntheseversuchen wurde $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ in Salpetersäure eingetragen und bei Temperaturen zwischen 50 und 70 °C in evakuierten Pyrexglasampullen zur Reaktion gebracht.
Am günstigsten im Sinne einer quantitativen Ausbeute an Monohydrat ist, das Dihydrat fein gepulvert einzusetzen.
Bei vorgelegten Kristallen wuchsen zwar aus diesen büschelförmig Nadeln, bestehend aus $MoO_3 \cdot H_2O$ oder auch MoO_3, der Kern eines solchen Kristallisationskeimes bestand jedoch nach wie vor aus $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$; unter dem Mikroskop deutlich als gelbe Substanz zu erkennen, wenn ein solches Kristallbüschel mit dem Skalpell zerlegt wird.
Ob bei sehr viel längeren Versuchszeiten eine quantitative Umsetzung des Dihydrats erfolgt, ist nicht untersucht worden.
Folgende Versuchsbedingungen liefern reines $MoO_3 \cdot H_2O$.
Fein gemörsertes Molybdäntrioxidhydrat wird in 2 N Salpetersäure eingetragen und möglichst gleichmäßig in einer

evakuierten Pyrexglasampulle verteilt. Nach vierwöchiger Temperung bei 50 °C im thermostatisierten Wasserbad erhält man weiße bis farblose Kristallnadeln, meist büschelförmig verwachsen. Die längsten Nadeln erreichen eine Größe von etwa 2 mm. Sorgfältig separierte Nadeln löschen unter dem Polarisationsmokroskop vollkommen aus. Allerdings sind die Nadeln extrem empfindlich gegen mechanische Berührungen und gestalten die Handhabung recht problematisch.

Die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

	Mo	H_2O
gef. %	59,3	11,2
ber. %	59,24	11,13

Dichtebestimmung (pyknometrisch) $d = 3{,}42\ g/cm^3$

Zum Teil mit Hilfe dieser Substanz, die zum damaligen Zeitpunkt allerdings noch nicht ganz so sauber dargestellt werden konnte, da noch nicht alle optimalen Parameter erkannt waren, haben I. Böschen und B. Krebs [86] eine vollständige Strukturanalyse des weißen Molybdäntrioxid-Monohydrats durchführen können.

Die Guinier-Aufnahme mit allen ausgewerteten Reflexen ist in Tabelle 14 wiedergegeben.

Tab. 14 Guinier-Aufnahme von $MoO_3 \cdot H_2O$

Innerer Standard: Quarz

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	$MoO_3 \cdot H_2O$ d Lit.	I/I_o
1	13,15	--	[illegible]	[illegible]	14
2	15,38	vs	[illegible]	[illegible]	100
3	23,02	vw	3,85	3,85	4
4	24,50	w	3,63	3,63	8
5	26,66	s	3,34	3,34	20
6	27,16	vw	3,2[illegible]	3,27	6
7	28,10	m	3,17	3,17	14
8	29,33	vw	3,04	3,05	4
9	30,95	m	2,887	2,885	12
10	31.20	vw	2,864	2,851	6
11	32,68	vw	2,737	2,735	2
12	33,82	vw	2,648	2,652	2
13	36,19	w	2,480	2,480	6
14	36,55	vw	2,456	2,459	4
15	39,31	vw	2,290	2,286	2
16	40,39	m	2,231	2,231	12
17	43,17	m	2,094	2,095	12
18	44,11	vw	2,051	2,051	2
19	44,95	vw	2,015	2,014	2
20	47,78	w	1,902	1,902	4
21	49,59	s	1,839	1,836	6
22	50,44	vw	1,791	1,790	2
23	51,71	vw	1,766	1,766	2
24	55,84	vw	1,645	1,645	2
[illegible]	57,[illegible]	w	[illegible]	[illegible]	4

7.5.3. IR-Untersuchung von $MoO_3 \cdot H_2O$

In der Abbildung 15 ist das IR - Spektrum von $MoO_3 \cdot H_2O$ im Bereich von 4000 bis 300 cm^{-1} abgebildet. Intensität und Lage der Absorptionsmaxima stimmen mit dem Großteil der Literaturangaben sehr gut überein.

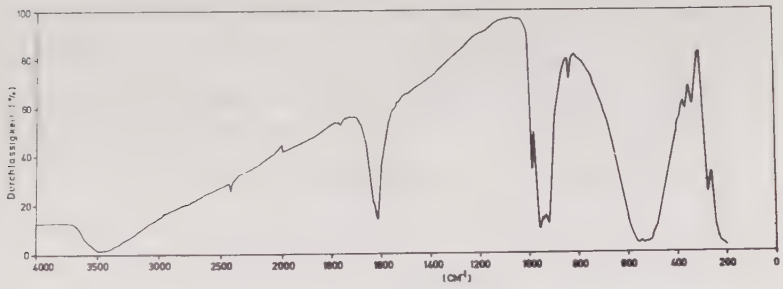


Abb.15 IR-Spektrum von $MoO_3 \cdot H_2O$ in KBr

Im $MoO_3 \cdot H_2O$ wurden nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen festgestellt. Dieses Ergebnis spiegelt sich auch im IR-Spektrum wieder, denn die OH-Valenz- und Deformationsschwingungen bei 3450 bzw. 1615 cm^{-1} sind verglichen mit $MoO_3 \cdot 2\ H_2O$ weit weniger ausgeprägt verbreitert.

Ebenso sind die Molybdän-Sauerstoff Valenzschwingungen unterhalb von 1000 cm^{-1} nicht zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Im Übrigen gilt das auch schon im Kap. 6.4.3. zum Dihydrat Gesagte.

Die in einer Veröffentlichung [91] angeführte intensive Bande bei etwa 1400 cm^{-1} hält der Autor dieser Arbeit für eine Nitrat-Verunreinigung.

7.6. Züchtung von MoO_3 - Einkristallen

Zur Synthese von Molybdäntrioxideinkristallen wurden zwei voneinander unabhängige Wege beschritten. Der eine war die Umkristallisation von polykristallinem MoO_3 - Pulver bei vielfach variierten Druck-, Temperatur- und Lösungsmittelbedingungen, der zweite eingeschlagene Weg war die Darstellung von MoO_3 aus elementarem Molybdän oder aus Molybdändioxid. Die bei speziellen Versuchsbedingungen auftretenden blauen Substanzen werden gesondert im Kap. 7.7. besprochen.

7.6.1. Umkristallisation von MoO_3 - Pulver

Im Prinzip wurden alle Versuche nach folgendem Arbeitsschema durchgeführt: Das fein gemörserte MoO_3 - Pulver (1,5 g) wird in evakuierten Quarzampullen zusammen mit oxidierenden Säuren wie Perchlorsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure/Wasserstoffperoxid-Gemischen eingeschmolzen und in der mit CO_2 betriebenen Anlage bei Außendrucken im Bereich von 3000 bis 13 000 psi hydrothermal behandelt. Dabei wurde nur je ein Versuch mit Schwefelsäure der Normalität 2 bzw. Salpetersäure mit der Normalität 1 durchgeführt. Diese Experimente waren zwar erfolgreich, doch zeigte die Erfahrung, daß sich die MoO_3 - Kristalle nicht fremdionenfrei waschen ließen. Bei Perchlorsäure und Salzsäure war dies, wie die chemische Analyse bewies, erfolgreich. Bei den beiden letztgenannten Säuren kamen Konzentrationen von

0,35 N bis konzentriert bei Füllgraden zwischen 10 und 75 % zum Einsatz. Die Versuchszeiten bewegten sich zwischen einem Tag und vier Wochen.

Der optimale Temperaturgradient zur Züchtung größter MoO_3 - Einkristalle wurde empirisch mit 305⟶260 °C ermittelt.

Bei erfolgreichen Versuchen kristallisierten die MoO_3 - Einkristalle stets in Form langer Nadeln aus, wobei die größten eine Länge von ca. 35 mm bei einer Dicke von ca. 0,5 mm erreichten.

Die erhaltenen Proben zeigten nach der hydrothermalen Behandlung durchweg eine erhöhte Kristallinität. Kam es zur Ausbildung von Einkristallen, die, wie anschließend erläutert wird, nur an definierter Stelle innerhalb der Quarzampulle wuchsen, so war auch die restliche Substanz in Form winziger Nadeln völlig durchkristallisiert.

Ein Stofftransport innerhalb des hydrothermalen Versuchsraums kann als sicher angesehen werden, denn ein Großteil der eingesetzten Substanz haftete bei Versuchsende an der Stelle der Ampullenwandung, an der sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Grenzschicht zwischen fluider und gasförmiger Phase, auch in Abhängigkeit vom Neigungswinkel des Autoklaven, bei erreichten Temperatur- und Druckwerten befunden haben muß.

Am oberen Rand dieser Substanzmasse wuchsen nunmehr fächerförmig die MoO_3 - Nadeln entlang der Ampullenwand in Richtung oberer Ampullenspitze.

Bei einigen Versuchen erfolgte auch eine Ausrichtung der

Wachstumsrichtung aus der Substanzmasse senkrecht zur Längsachse der Ampulle in Richtung der gegenüberliegenden Innenwandung. Die Kristalle waren dann aber nicht in Form einzelner wohlausgebildeter Nadeln gewachsen, sondern dicht zusammen zu dicken, säulenförmigen Gebilden. Solche Ergebnisse waren aber nicht reproduzierbar sondern sind sicherlich Zufallsprodukte.
In ihrer Längsrichtung ließen sich die Nadeln recht leicht aufspalten, waren ansonsten aber flexibel.

Die ermittelten optimalen Kristallwachstumsbedingungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:
Der Füllgrad sollte möglichst hoch sein, also etwa 75 %. Eine Einwage von 1,5 g MoO_3 stellte einen günstigen Mittelwert dar; eine bedeutende Erhöhung führt zwangsläufig zur völligen Überwucherung der Kristalle, zu wenig ist ebenfalls nicht empfehlenswert, da dann nicht genügend Substanzmasse zur Grenzschicht transportiert werden kann, um dort die eigentliche Ausbildung der großen Kristalle zu ermöglichen.
Die Säurestärke der Perchlorsäure sollte im Bereich von 2 bis 5 N liegen, die der Salzsäure exakt bei 2 N, wobei zur Vermeidung einer Anreduzierung des Molybdäntrioxids einige Tropfen Perhydrol zugesetzt werden müssen. Eine geringere Säurestärke führt zu mangelhaftem Stofftransport, eine erhöhte Säurestärke führt bei einem Füllgrad von 70 % leicht zur Explosion der Ampulle, da eine Berechnung des herrschenden Innendrucks in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Zerfallsgrad der Säuren bzw.

des Perhydrols nur angenähert möglich ist. Setzt man völligen Zerfall voraus und wählt einen entsprechend hohen Außendruck, so werden unter Umständen die Ampullen ebenfalls zerstört, da der Zerfall offenbar nicht spontan oder noch nicht vollständig eingetreten ist,und der Außendruck zu hoch war.

Vorversuche haben gezeigt, daß die zur Verfügung stehenden Quarzampullen einen Überdruck von maximal 7500 psi unbeschadet aushalten - nur dieser Spielraum steht also als Sicherheitsreserve zur Verfügung.

Erschwerend für die Druckabschätzung kommt hinzu, daß man sich mit Füllgraden um 70 % und Temperaturen um 300 °C gerade in dem Bereich bewegt, in dem eine nur minimale Temperaturerhöhung sehr schnell einen steilen, linearen Druckanstieg hervorruft.

Bei diesen Versuchsreihen mußten daher einige Materialverluste hingenommen werden.

Es war aus diesen angeführten Gründen technisch nicht möglich, das Kristallisationsverhalten von MoO_3 bei Temperaturen jenseits von 300 °C und Füllgraden von mehr als 75 % zu untersuchen. Schon eine Abweichung von ca. 10 % nach unten, bezogen auf die obigen Maximalbedingungen, ließ die MoO_3 - Kristallnadeln nur zu einer Länge von 5 - 15 mm wachsen. Man kann also postulieren, bei entsprechender Steigerung der Endtemperatur bzw. des Füllgrads ein nochmals verstärktes Kristallwachstum des Molybdäntrioxids herbeiführen zu können.

Nach Versuchsende müssen die den Autoklaven entnommenen Quarzampullen sofort mit größter Vorsicht in flüssigem Stickstoff eingefroren werden. Sie stehen unter einem hohen Sauerstoff- und Chlorüberdruck und neigen besonders nach dem Ablassen des CO_2 - Außenschutzdrucks zur Explosion. Der flüssige Stickstoff vermag auch Sauerstoff zu kondensieren, die Ampullen lassen sich also nach einer gewissen Verweilzeit im flüssigen Stickstoff relativ problemlos öffnen.

Die folgende Tabelle 15 stellt die Auswertung einer Guinier - Aufnahme der gepulverten Kristallnadeln dar.

Tab. 15 Guinier - Aufnahme von umkristallisiertem MoO_3

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	MoO_3 $d_{Lit.}$	I/I_o
1	12,75	s	6,94	6,93	34
2	23,33	vs	3,81	3,81	82
3	25,70	vs	3,46	3,463	61
4	27,33	vs	3,26	3,260	100
5	29,69	w	3,01	3,006	13
6	33,13	w	2,702	2,702	19
7	33,73	m	2,655	2,655	30
8	34,34	vw	2,609	2,607	6
9	35,49	w	2,527	2,527	12
10	38,57	vw	2,332	2,332	12
11	38,97	s	2,309	2,309	31
12	39,65	m	2,271	2,271	18

Fortsetzung der Tab. 15

13	42,40	w	2,130	2,131	9
14	45,42	vw	1,995	1,996	4
15	45,74	w	1,982	1,982	13
16	46,28	m	1,960	1,960	17
17	49,24	w	1,849	1,849	21
18	50,05	m	1,821	1,821	11
19	51,56	vw	1,771	1,771	5
20	45,42	vw	1,757	1,756	5
21	52,78	m	1,733	1,733	17
22	54,13	w	1,693	1,693	8
23	55,18	w	1,663	1,663	13
24	56,36	w	1,631	1,631	13
25	57,67	w	1,597	1,597	15
26	58,07	w	1,587	1,587	6
27	58,80	m	1,569	1,569	16
28	61,57	w	1,505	1,504	5
29	62,86	m	1,477	1,477	10
30	64,52	vw	1,443	1,443	12
31	64,93	w	1,435	1,435	12

7.6.2. Darstellung von MoO_3 aus Mo bzw. MoO_2

An Hand der im Kapitel 6.6.1. gewonnenen Erfahrungen wurden alle Syntheseversuche bei einem Temperaturgradienten von 305⟶260 °C innerhalb der gleichen Zeitintervalle wie bisher durchgeführt. Ausgangssubstanzen

waren Molybdänpulver bzw. Molybdändioxid, ebenfalls in Pulverform.

Molybdänpulver (Einwage 500 mg) wurde dabei in 1, 1,5 und 2 N Perchlorsäure oder in den schon erwähnten Salzsäure/Perhydrol - Gemischen zur Reaktion gebracht.

Das Ergebnis war immer MoO_3 in reiner Form, nachgewiesen durch chemische und Röntgen - Analyse. Für die optimalen Versuchsbedingungen gilt dasselbe wie schon im Kapitel 7.6.1. Gesagte.

Molybdändioxidpulver wurde mit 0,35, 1 und 2 N Perchlorsäure, 2 N Salzsäure + einigen Tropfen konz. Perchlorsäure, 2 N Salzsäure + einigen Tropfen Perhydrol, Wasser und einigen Tropfen konzentrierter Perchlorsäure umgesetzt.

Letzterer Versuch führte nur zu polykristallinem MoO_3. Erste Ansätze einer nadelförmigen Kristallisation des MoO_3 traten bei dem Ansatz in 0,35 N Perchlorsäure auf, während besonders bei den 2 N Säuren die erwarteten langen MoO_3 - Nadeln kristallisierten.

Eine Guinier - Analyse der Substanzen zeigte dasselbe wie schon in der Tabelle 15 wiedergegebene Ergebnis.

Eine Weissenberg - Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigte die in der Literatur hinlänglich bekannten Gitterkonstanten [92].

7.7. Synthese von Molybdänblaupräparaten

Aus dem im Kapitel 7.6. Gesagten geht hervor, daß reines Molybdäntrioxid nur in Gegenwart oxidierender Säuren oder Salzsäure/Perhydrol - Gemischen darstellbar ist.
Setzt man dagegen MoO_3 (1,5 g; polykristallin) mit Salzsäure in Konzentrationen ab 0,5 N unter hydrothermalen Bedingungen ein, so erhält man tiefblaue Produkte.
Die Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen gleichen denen, die bei der MoO_3 - Synthese zur Anwendung kamen.
Aufgrund der blauen Farbe konnte zunächst rein qualitativ auf anreduzierte Molybdänverbindungen geschlossen werden. Folglich wurden weitere systematische Versuche durchgeführt, bei denen MoO_3 in Gegenwart leichter Reduktionsmittel hydrothermal behandelt wurde.

Da die Synthesen im sauren Bereich stattfanden, bot sich Oxalsäure als Reagenz sowohl für die Ansäuerung als auch für die Reduktion an. Versuchsreihen mit MoO_3 in jeweils 0,5 und 0,25 Molarer Oxalsäure brachten stets dasselbe Ergebnis: Mo (VI) wurde bei allen angewandten Reduktionsbedingungen bis zur Oxidationszahl Mo (IV) reduziert, es entstand also MoO_2.
Auf weitere Versuche mit noch geringeren Oxalsäurekonzentrationen wurde verzichtet, da augenscheinlich die an sich geringe Reduktionskraft dieser Chemikalie noch zu stark war. Mit der Verminderung der Konzentration nimmt

parallel die Acidität der Lösung ab; Ergebnisse in Kapitel 7.6. zeigen jedoch, daß bei zu geringen Säurekonzentrationen kein zufriedenstellender Materialtransport stattfindet.

Um diese Problematik zu umgehen, wurde folgendes Verfahren angewendet:

Salzsäure in geringer Konzentration, d.h. 0,1 N, die allein keine Anreduzierung des MoO_3 bewirkt, wird mit wenig fester Oxalsäure versetzt.

Als Versuchsbeispiel sei genannt: 1,5 g MoO_3 werden mit 0,1 N HCl, der 50 mg feste Oxalsäure zugesetzt sind, in einer evakuierten Quarzampulle mit 70 % Füllgrad acht Tage bei einem Temperaturgradienten von 305⟶260 °C und einem Außendruck von 7500 psi hydrothermal behandelt.

Das Ergebnis ist nunmehr wieder eine tiefblaue Substanz, die, zumindest visuell auch unter dem Mikroskop das gleiche Aussehen zeigt, wie die aus konzentrierterer Salzsäure allein gezüchteten Blauprodukte.

Ausführlicher wird die Substanz weiter unten beschrieben.

Wie schon früher in Kapitel 6.1. erwähnt wurde, fand Glemser [75] als untere Oxidationsgrenze für das Auftreten von Molybdänblauverbindungen die formale Oxidationsstufe Mo (V), also $MoO_{2,5}$. Zum Vergleich wurde eine innige Mischung aus Mo und MoO_3 im stöchiometrischen Verhältnis $MoO_{2,5}$ zubereitet und hydrothermal behandelt.

Folgende Lösungsmittel wurden gewählt:

a) Wasser

b) Salzsäure (0,05 N; 0,1 N; 1 N; 2 N; 5 N)

c) Perchlorsäure (2 N; 6 N)

Temperaturgradient, Druck und Versuchsdauer entsprachen den bisherigen Bedingungen. Röntgenographisch mit Hilfe der Guinier - Kamera wurde jeweils eine Phasenanalyse durchgeführt.

Ergebnisse:

a) Das schwarze Kristallpulver setzt sich aus etwa gleichen Teilen MoO_2 und MoO_3 zusammen

b) 0,05 N HCl: blaue Substanz

0,1 N HCl: blaue Substanz

1 N HCl: schwarze Substanz mit blauem Farbstich; es entstand zu etwa gleichen Teilen MoO_2 und MoO_3

2 N HCl: schwarze Substanz; neben MoO_2 schwache Beugungsreflexe von MoO_3

5 N HCl: schwarze Substanz mit reinem MoO_2 - Spektrum

c) Sowohl mit 2 N als auch mit 6 N Perchlorsäure entstanden weiße bis farblose Nadeln, die ein reines MoO_3 - Spektrum liefern.

Die Blauprodukte boten wiederum rein äußerlich das gewohnte Bild. Der weitaus größte Teil haftete an der Ampullenwand in der Umgebung der Grenzschicht zwischen fluider und gasförmiger Phase. Die Substanzmasse sah wie ein fester, kompakter Block aus; Kristallwachstum, etwa den Nadeln des MoO_3 entsprechend, war nicht zu erkennen. Die Oberfläche sah glatt aus. Beim Aufteilen dieser festen Substanz stellte sich überraschenderweise

heraus, daß der gesamte Block durchgehend aus feinen, hell- bis dunkelblauen Kristallnadeln aufgebaut war. Am besten war dies bei Versuchen mit MoO_3 (polykristallin) und 2 N Salzsäure zu beobachten. Die anderen Blaupräparate waren meist nicht so regelmäßig aufgebaut, sondern zeigten mehr oder weniger verfilzten bis asbestartigen Charakter.

Das zweite überraschende Ergebnis lieferte die Auswertung der Guinier - Aufnahmen: Alle Blauprodukte ergaben das gleiche Röntgenbeugungsbild, das zudem noch auf den ersten Blick mit dem von reinem MoO_3 identisch zu sein schien. Doch die genaue Auswertung zeigte einheitlich das Auftreten vier neuer, allerdings sehr schwacher, Beugungsreflexe, die im MoO_3 - Spektrum nicht enthalten sind. Die Tabelle 16 zeigt alle vermessenen Beugungslinien.

Tab. 16 Guinier - Aufnahme eines Blauprodukts

Innerer Standard: Quarz

Nr.	2ϑ	I/I_o	d	MoO_3 $d_{Lit.}$	I/I_o
1	12,85	s	6,88	6,93	34
2	23,40	vs	3,80	3,81	82
3	25,76	vs	3,46	3,463	61
4	26,85	vw	3,32		
5	27,40	vs	3,25	3,260	100
6	29,69	w	3,01	3,006	13
7	33,11	w	2,703	2,702	19
8	33,77	m	2,652	2,655	35

Fortsetzung der Tab. 16

9	35,52	w	2,525	2,527	12
10	38,55	vw	2,333	2,332	12
11	39,06	s	2,304	2,309	31
12	39,73	m	2,267	2,271	18
13	42,50	vw	2,125	2,131	9
14	45,79	m	1,980	1,982	13
15	46,35	m	1,957	1,960	17
16	48,80	vw	1,865		
17	49,27	m	1,848	1,849	21
18	50,07	w	1,820	1,821	11
19	51,59	vw	1,770	1,771	6
20	52,83	m	1,731	1,733	17
21	54,13	m	1,693	1,693	8
22	55,17	m	1,663	1,663	13
23	55,84	vw	1,645		
24	56,40	w	1,630	1,632	13
25	57,72	w	1,596	1,597	15
26	58,90	m	1,567	1,569	16
27	61,69	vw	1,502	1,504	5
28	62,84	w	1,478	1,477	10
29	64,52	w	1,443	1,443	12
30	64,99	w	1,434	1,435	12
31	66,85	vw	1,938		
32	67,64	w	1,384		
33	69,51	vw	1,351		
34	72,90	m	1,297		
35	76,55	w	1,244		

Setzt man neben MoO_3 die Existenz einer zweiten Phase voraus, so könnten diese zusätzlichen Reflexe eventuell einem in der Literatur beschriebenen Molybdänoxid, -hydrat, -hydroxid oder Molybdänhydroxidhydrat zugeordnet werden, was jedoch nicht gelang.
Einige der blauen Nadeln wurden sorgfältig herauspräpariert und für Weissenberg - Aufnahmen vorbereitet. Allerdings löschten diese Nadeln unter dem Polarisationsmikroskop nicht einheitlich aus, und darum war es nicht erstaunlich, daß die Weissenberg - Aufnahme nur Linien als Beugungsreflexe aufwiesen, Einkristallaufnahmen also leider nicht möglich waren.

Das dem des MoO_3 extrem ähnliche Pulverröntgenspektrum legte die Vermutung nahe, daß es sich bei den Blaupräparaten um nur minimal anreduzierte Mo (VI)-Verbindungen handeln konnte. Zur Entscheidung dieser Frage wurden drei potentiometrische Oxidationsgrad - Bestimmungen durchgeführt.
Titriert wurde mit 0,1 N $Ce(SO_4)_2$ - Lösung. Vorgelegt wurden 80 ml halbkonzentrierte H_2SO_4. Das Titrationsgefäß ließ eine Titration unter Sauerstoffausschluß und steter N_2 - Spülung zu; die Elektrode war eine Einstab-Meßkette. Eingewogen wurden jeweils etwa 150 mg Substanz.

Zur Überprüfung der Tauglichkeit dieses Verfahrens wurden Blindversuche mit frisch dargestelltem MoO_3, an der Luft gealtertem MoO_3 mit grünlichem Farbstich und MoO_2 titriert. Die Ergebnisse lieferten für die MoO_3 - Präparate Oxida-

tionsstufen des Molybdäns zwischen + 5,98 (grünlich) und + 6,00 (farblos), sowie für MoO_2 eine Molybdänoxidationsstufe von + 4,04; Werte, die innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Zur Oxidationsgradbestimmung der Blausubstanz wurden
a) blaue Nadeln zermörsert
b) blaue Pulver außen von der kompakten Substanzmasse abgeschabt
und titriert.
Beide Probenarten lieferten saubere Äquivalenzsprünge. Die Auswertung ergab aus jeweils drei Bestimmungen folgende Mittelwerte:
a) blaue Nadeln : Oxidationsgrad des Mo = + 5,924
b) blaues Pulver : Oxiadtionsgrad des Mo = + 5,952
Umgerechnet auf Mo - O erhält man für die blauen Nadeln eine formale Zusammensetzung von $MoO_{2,96}$ und für das blaue Pulver eine formale Zusammensetzung von $MoO_{2,98}$.

Die Festlegung auf eine oxidische oder auf eine hydroxidische Eigenschaft sollte mit Hilfe der IR- Spektroskopie erfolgen.

7.8. IR-Spektrum des Blaupräparats

In der Abbildung 16 sind übereinandergezeichnet die IR-Spektren von MoO_3 und der blauen Kristallnadeln angegeben.

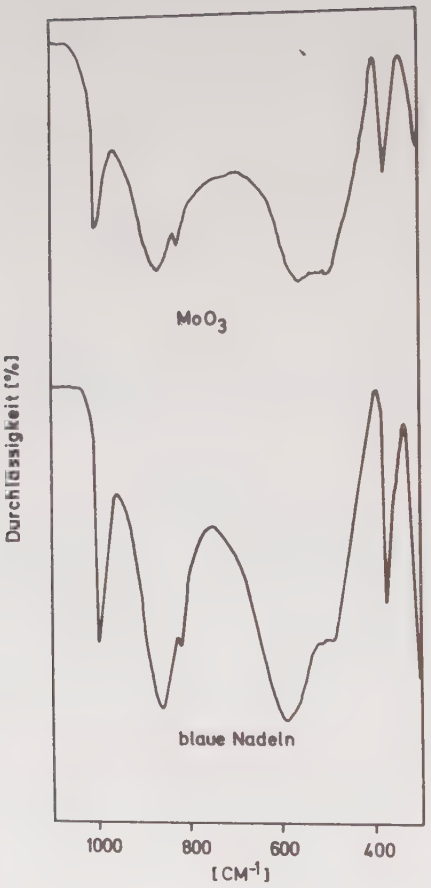


Abb. 16 IR - Spektren von MoO_3 und den blauen Nadeln in KBr

Im Bereich oberhalb von 1000 cm^{-1} zeigte das IR-Spektrum des kristallinen Blaupräparats keinerlei Absorptionsmaxima, wie sie beispielsweise bei einem Hydrat bei

Wellenzahlen von etwa 1600 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} auftreten müssten.

Interessant war, ob im Bereich der Molybdän - Sauerstoff Valenzschwingungen Unterschiede zum reinen MoO_3 - Spektrum entweder durch neue Peaks oder Verschiebungen auftreten würden. Doch der Vergleich der angegebenen beiden Spektren zeigt auch in diesem Bereich weitestgehende Identität.

Einen positiven Beweis für das Vorliegen einer neuen Phase kann also die IR-Spektroskopie nicht liefern. Es kann indirekt durch das Fehlen von "Wasser-Banden" auf eine oxidische Struktur geschlossen werden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß auch Glemser [75] während seiner Untersuchungen über Molybdänblau das Auftreten einer Blauphase der formalen Zusammensetzung $MoO_{2,97}$ beobachten konnte, aber diese als MoO_3 - Sublimat bezeichnete Substanz ebenfalls nicht eindeutig charakterisieren konnte.

8. Versuche mit der Fensterbombe

8.1. Praktischer Teil

Ein systembedingter Nachteil von Autoklavenversuchen war bisher das Unvermögen, Reaktionen innerhalb der Bombe optisch verfolgen zu können.
Eine Grundfrage der Hydrothermalsynthese ist immer, zu welchem Zeitpunkt die Kristalle wachsen; z.B kontinuierlich während der gesamten Reaktionszeit, oder etwa nur während der Abkühlungsphase, besteht ein ständiger Lösungs- und Rekristallisationsprozeß ? etc.
Um zu diesem Problemkreis Informationen zu erhalten, wurde in der Werkstatt des Anorganisch-Chemischen Institutes unter Leitung von Herrn Feinmechanikermeister Friederichs ein neuartiger Autoklav konzipiert, der auf den bisherigen Modellen mit dem Unterschied basiert, daß in ca. 2/3 - Höhe zwei gegenüberliegende Korund - Fenster eingebaut sind, die auch bei geschlossenem Zustand der Bombe einen freien Durchblick senkrecht zur Längsachse der Bombe erlauben.
Ein derartig konstruierter Prototyp ist nach Abschluß der Experimente zu dieser Arbeit fertiggestellt worden und wird in der Abbildung 17 gezeigt.
Der Hersteller der Korund - Fenster gibt als maximale Druckbelastung 2000 atm an, eine Angabe zur Temperaturfestigkeit ist nicht bekannt. (Korund, α-Al_2O_3, schmilzt bei etwa 2050 °C)

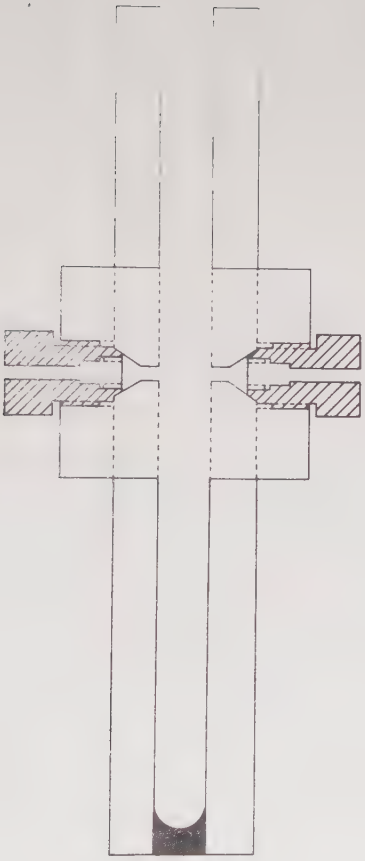


Abb. 17 Fensterbombe

Bedingt durch die Abmessungen der Fenster kann nur ein relativ kleiner Raum in der Bombe eingesehen werden. Es mussten also Versuchsbedingungen gewählt werden, die einen deutlich sichtbaren Effekt an gerade dieser Stelle erwarten ließen. Dabei bot sich ein Kristallisationsversuch mit MoO_3 an, weil mit entsprechend gewählter Ampullenlänge und richtigem Füllgrad der Ort der Kristallisation genügend genau vorhergesagt werden kann.

Die ersten orientierenden Versuche sollten ohne Ofen-Neukonstruktion durchgeführt werden, daher ließ sich die Fensterbombe nur bis zur Stahlmanschette mit den Fensterhaltern in den Rohrofen einführen, was zwangsläufig zu völlig anderen Temperaturgradienten als bisher führen mußte. Durch entsprechende Regelung der drei getrennt beheizbaren Ofenwicklungen konnte aber dennoch der gewünschte Gradient eingestellt werden.

Zur Beobachtung der Effekte durch eines der Fenster wurde die Probe im Quarzrohr durch das zweite, gegenüberliegende, Fenster mit Hilfe einer helligkeitsregulierbaren Faseroptik der Firma Schott beleuchtet. Die Beobachtung selber wurde mittels einer vor dem Fenster angebrachten Projektionsoptik, oder aus Sicherheitsgründen durch Lichtprojektion auf die gegenüberliegende Wand, vorgenommen.

Während der Aufheizphase trat die erwartete Turbulenz innerhalb der Lösung ein, die jedoch überraschenderweise auch nach Erreichen der Endtemperatur keinesfalls

aufhörte, sondern mit unverminderter Stärke anhielt. Dementsprechend war es schwierig zu entscheiden, ob denn nun an dieser Stelle zu diesem Zeitpunkt eine Kristallisation von MoO_3 - Nadeln stattfand oder nicht. Die auch wie fließendes Öl konvektierende Flüssigkeit gestattete keinen unbehinderten Blick in die Quarzampulle.

Besondere Aufmerksamkeit galt nun der Abkühlungsphase. Sobald sich die Lösung etwas beruhigte,und die Phasengrenze am Fenster vorbeiwanderte, konnten Kristalle entdeckt werden, die auch ohne jeden Zweifel sichtbar größer wurden.

Die Frage, ob nur während der Abkühlungsphase der Kristallisationsprozeß stattfand, oder die Kristalle nur besonders schnell wuchsen, konnte an Hand der Beobachtungen nicht geklärt werden.

Gegen die These, die Kristalle wachsen nur während der Abkühlungsphase, spricht die Erfahrung, daß die Kristalle erst nach einer bestimmten Reaktionszeit ihre maximale Größe erreichen. Es genügt also nicht, das Erreichen von Enddruck und -Temperatur abzuwarten, um dann mit dem Ergebnis optimal großer Kristalle die Bombe abkühlen zu lassen.

Um das Problem der sichtbehindernden Turbulenzen im Bereich der Grenzphase zu umgehen, wurde für ein weiteres Experiment eine kleine Quarzampulle angefertigt, an deren unterem Ende ein Blindstück angeschmolzen wird, dessen Länge so bemessen wurde, daß das untere Ende der Am-

pulle mit dem eingefüllten MoO_3 - Pulver in Höhe der Fenster zu sehen war.

Von großem Interesse war nun, ob sich die Substanz irgendwann während der hydrothermalen Behandlung vollständig oder zumindest in sichtbaren Quantitäten löst, um später eventuell innerhalb der Abkühlungsphase wieder auskristallisiert, oder ob ein permanenter Kristallisationsprozeß stattfinden würde.

Das Ergebnis war eindeutig und war einwandfrei zu beobachten: es findet permanente Kristallisation statt, die nach etwa einer Woche ein konstantes Stadium erreicht hatte.

Zusammenfassend läßt sich demnach feststellen, daß während der Abkühlungsphase zumindest eine verstärkte Kristallbildung an der Grenzschicht flüssig-gasförmig stattfindet, und daß die eingesetzte polykristalline Substanz am Boden der Ampulle einem steten Kristallisationsprozeß unterworfen wird.

Festgehalten werden muß auch andauernde außerordentlich heftige Konvektion während der gesamten Versuchszeit, so daß es wirklich erstaunlich scheint, wie überhaupt in einem so unruhigen Medium Kristalle wachsen können.

Aus Zeitgründen konnte der Autor dieser Arbeit keine weiteren Untersuchungen durchführen.

8.2. Zum Problem des Materietransports

Im Zusammenhang mit den bei den Fensterbombenversuchen beobachteten Phänomenen stellte sich verstärkt die Frage, wie denn eigentlich der festgestellte Materietransport zustande kommt.

Im Folgenden sollen einige denkbare Möglichkeiten aus Literaturzitaten angegeben werden. Eine Wertung kann jedoch außer der Auswahl dieser angegebenen gasförmigen Substanzen nicht erfolgen, da eigene Untersuchungen d.h. Mitführungsmessungen, nicht zur Aufgabe dieser Arbeit gehörten.

Berkowitz und Mitarbeiter [93] konnten im Dampf über MoO_3 die Spezies Mo_3O_9, Mo_4O_{12} und Mo_5O_{15} massenspektroskopisch identifizieren.

Solche mehrkernigen Oxide könnten nach Angaben von Glemser und Mitarbeitern bei der Reaktion von MoO_3 mit Wasserdampf bei erhöhten Drucken und Temperaturen ebenfalls eine Rolle spielen [80]. Sie griffen die Beobachtung von Brewer und Elliot [94] auf, daß MoO_3 mit Wasserdampf zu gasförmigem MoO_3H_2O reagiert, bei linearer Abhängigkeit der MoO_3 - Löslichkeit vom Wasserdruck.

Glemser konnte diese Beobachtungen bestätigen, nur formulierte er die gasförmigen Spezies als $MoO_2(OH)_2$ bzw. bei erhöhtem Druck als $Mo_7O_{18}(OH)_6$ [80].

Belton und Jordan [95] fanden beim Überleiten von Wasserdampf über Molybdän ebenfalls gasförmiges MoO_3H_2O, allerdings unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffgas.

Kilpatrick und Lott [96] formulierten eine entsprechende Reaktion folgendermaßen:

$$Mo + H_2O_{(g)} \longrightarrow H_2 + (MoO_3)_{n(g)} + MoO_2(OH)_{2(g)}$$

und in Einzelschritten:

$$2\ H_2O_{(g)} + Mo \longrightarrow 2\ H_2 + MoO_{2(f)}$$

$$MoO_{2(f)} + H_2O_{(g)} \rightarrow MoO_{3(g)} + H_2$$

$$MoO_{2(f)} + 2\ H_2O_{(g)} \rightarrow MoO_2(OH)_{2(g)} + H_2$$

Iorns und Stafford geben eine Reaktion an:

$$MoO_{2(f)} + Cl_{2(g)} \rightarrow MoO_2Cl_{2(g)}$$

Schröder schließlich fand bei Überführungsmessungen mit HCl - Gas folgenden Mechanismus:

$$5\ MoO_3 + 2\ HCl \longrightarrow Mo_5O_{14} + H_2O + Cl_2$$

$$Mo_5O_{14} + Cl_2 + H_2O + 8\ HCl \longrightarrow 5\ MoO_2Cl_2 \cdot H_2O$$

$$MoO_3 + 2\ HCl \longrightarrow MoO_2Cl_2 \cdot H_2O_{(g)}$$

9. Zusammenfassung

Mit Hilfe der hydrothermalen Synthese kann polykristallines Mo_2S_3 aus den Elementen in 5 M Salzsäure gezüchtet werden; daneben entsteht die hexagonale MoS_2 - Modifikation. Bei analogen Versuchen mit Se bzw. Te bilden sich die jeweiligen Chalkogene als nadelförmige Einkristalle.

Diese Synthesen können nur im Quarzrohr vorgenommen werden; in Edelmetallampullen kristallisieren z.B. Ag_2Te "Hessit" oder Ni_3S_2 "Heazelwoodit".

Für die Synthese von $MoO_3 \cdot 2\,H_2O$ wird eine neue Vorschrift mit großer Einkristall-Ausbeute angegeben.

α-$MoO_3 \cdot H_2O$ Einkristalle können ausgehend vom Dihydrat gezüchtet werden. Die Hydrate sind röntgenographisch, IR-spektroskopisch und analytisch charakterisiert worden.

Für die hydrothermale Synthese von bis zu 35 mm langen MoO_3 - Einkristallen aus MoO_3-Pulver oder Mo bzw. MoO_2 werden die optimalen Bedingungen angegeben.

Im Verlauf dieser Versuche wurden einheitliche Blauverbindungen des Molybdäns dargestellt. Die IR - Analyse läßt in Verbindung mit Oxidationsgradbestimmungen eine oxidische formale Zusammensetzung von $MoO_{2,96}$ (blaue Kristallnadeln) und $MoO_{2,98}$ (polykristalline Blausubstanz) vermuten. Die Pulver-Röntgenaufnahmen zeigen eine extreme Verwandtschaft mit dem MoO_3 - Röntgenspektrum.

Die im Autoklaven mit eingebautem Fenster beobachteten Kristallisationseigenschaften des MoO_3 unter hydrothermalen Bedingungen werden diskutiert.

Literaturverzeichnis

1) H. De Senarmount — Ann. Chem. et Phys. 32, 129 (1851)

2) J. W. Cobble — Science 152, 1497 (1966)

3) A. N. Christensen — Rev. Chim. Min. 6, 1187 (1969)

4) C. E. Ford — J. Phys. E 5, 457 (1972)

5) A. J. Ellis, W. S. Fyfe — Rev. Pure and Appl. Chem. 7 261(1957)

6) E. U. Franck — Angew. Chem. 73, 309 (1961)

7) E. U. Franck — Pure and Appl. Chem. 24, 13 (1970)

8) O. Glemser, U. Stöcker, H. G. Wendtlandt — Ber. Bunsenges. 70, 1129 (1966)

9) T. Grindley, J. E. Lind — J. Chem. Phys. 54, 3983 (1971)

10) H. C. Hegelson — Am. J. Sci. 248, 729 (1969)

11) N. B. Keevil — J. Am. Chem. Soc. 64, 841 (1942)

12) G. C. Kennedy — Am. J. Sci. 248, 540 (1950)

13) R. A. Laudise — Endeavour XXVIII,105, 114 (1969)

14) W. T. Holser — J. Phys. Chem. 58, 316 (1954)

15) J. Liebertz — Chem. Ing. Tech. 37, 830 (1965) 41, 1231 (1969)

16) S. Maier, E.U. Franck — Ber. Bunsenges. 70, 639 (1966)

17) A. N. Lobachev — Consultans, New York 1971

18) R. Mosebach — Chem.-Ztg. 79, 583 (1955)

19) R. Nacken — Chem.-Ztg. 74, 745 (1950)

20) A. Neuhaus — Chem. Ing. Tech. 28,155,350 (1956)

21) A. Rabenau,H. Rau — Philips Tech. Rds. 30, 53 (1969)

22) H. Rau,A. Rabenau — Z. Phys. Chem. 53, 155 (1967)

23) H. Rau,A. Rabenau Mat. Res. Bull. 2, 609 (1967)

24) H. Rau,A. Rabenau Solid State Comm. 5, 331 (1967)

25) H. Rau, Liebertz Chem. Ing. Tech. 43, 303 (1971)

26) H. Rau, R. Kutty Ber. Bunsenges. 76, 645 (1972)

27) R. Roy, W.White J. Cryst. Growth 3, 33 (1968)

28) K. Tödheide Ber. Bunsenges. 70, 1022 (1966)

29) R.A. Laudise Progr. in Inorg. Chem. 3, 1 (1962)

30) R.A. Laudise
J.W. Nielsen Solid State Phys. 12, 149 (1961)

31) Akerlof, Oshry J. Am. Chem. Soc. 72, 2846 (1950)

32) A. Noyes,Y. Kato Carn. Inst. Wash. Publ. 63, 153 (1907)

33) V. Rumyantsev Russ. J. Inorg. Chem. 14, 855 (1969)

34) E.U. Franck Z. Phys. Chem. 8, 92,107,192 (1956)

35) J. Berzelius Pogg. Ann. 7, 261 (1826)

36) J. Berzelius Ann. Chim. Phys. 29, 369 (1825)

37) A. Opalovskii
V. Fedorov Russ. Chem. Rev. 35, 186 (1966)

38) Gmelin

39) G. Krüss Ann. 225, 40 (1884)

40) V. Ponomarev Geologiya,Gor. Delo,Met. 16, 369(1959)

41) F. Feigl Z. anal. Chem. 65, 25 (1924)

42) E. Wendehorst Z. anorg. Chem. 173, 268 (1928)

43) E.Rode,Lebedev Russ. J. Inorg. Chem. 6, 608 (1961)

44) I. Taimni Proc.Nat.Acad.S.India 20,48 (1951)

45) I. Taimni An.Chim.Acta 25,438 (1961)

46) A. Zvorykin Russ. J. Inorg. Chem. 6, 1021(1961)

47) F. Richardson J.Iron SteelInst. 171, 165 (1952)

48) N. Parravano Atti Lincei 6, 19 (1928)

49) W. Biltz Z. anorg. Chem. 248, 172 (1941)

50) J. Stubbles — Trans. Farad. Soc. 56, 1460 (1960)

51) A. de Schulten — Bull.Soc. mineral.France 12,545 (1889)

52) R.Bell,R.Herfert — J. Am. Chem. Soc. 79, 3351 (1957)

53) L. Towle — Science 154, 895 (1966)

54) M. Silverman — Inorg. Chem. 6, 1063 (1967)

55) L. Cambi — L'chim. Ind. 50, 94 (1968)

56) L. Cambi — L'chim. Ind. 50, 869 (1968)

57) J. Wildervanck — Diss. Groningen 1970

58) R. Huisman — Diss. Groningen 1969

59) R. de Jonge — Diss. Groningen 1970

60) P. James — Acta Cryst. 16, 1183 (1963)

61) D. Puotinen — Acta Cryst. 14, 691 (1961)

62) B. Brown — Acta Cryst. 20, 268 (1966)

63) A. Opalovskii — Dokl. Akad. Nauk SSSR 163, 900(1965)

64) A. Gorokh — Dokl. Akad. Nauk SSSR 156, 541(1964)

65) C.McCabe — J. Metals 7, 61 (1955)

66) N. Morimoto — Carn.Inst.Wash. 144, 1961

67) A. Opalovskii — Proc. Chem. Kiew 1965

68) A. Opalovskii — Izv.Akad.NaukSSSR 2, 443 (1966)

69) A. Opalovskii — Izv.Akad.Nauk SSSR 2, 447 (1966)

70) L. Kihlborg — Arkiv Kemi 21, 471 (1963)

71) E. Yoda — J. Phys. Soc. Jap. 15, 821 (1960)

72) L. Kihlborg — Arkiv Kemi 21, 443 (1963)

73) F. Schröder — Z. Naturforsch. 27, 498 (1972)

74) J. Günter — J. Solid State Chem. 5, 354 (1972)

75) O. Glemser — Z. anorg. allg. Chem. 264,17(1951)

76) O. Glemser — Z. anorg. allg. Chem. 285,173(1956)

77) E. Rode — Dokl.Akad.Nauk SSSR,145,629(1962)

78) O. Glemser — Naturwiss. 7, 215 (1947)

79) K. Schriever — Naturwiss. 49, 449 (1962)

80) O. Glemser — Z.Anorg.allg.Chem. 316, 168 (1962)

81) G. Carpeni — Bull.Soc.Chim.Fr. 14, 484 (1947)

82) A. Rosenheim — Z.anorg.allg.Chem. 37, 314 (1903)

83) M. Freedman — J.Am.Chem.Soc. 81, 3834 (1959)

84) E. Schwarzmann — Angew. Chem. 73, 33 (1961)

85) B. Krebs — Acta Cryst. 28, 2222 (1972)

86) I. Böschen — Acta Cryst. 30, 1795 (1974)

87) L. Kihlborg — Acta Chem. Scand. 15, 1187 (1961)

88) K. Wilhelmi — Acta Chem. Scand. 23, 419 (1969)

89) Westgren — Z.anorg.allg.Chem. 239, 82 (1938)

90) Krauss — Chem. Ber. 94, 2864 (1961)

91) B. Evans — phys.stat.sol. 4, 181 (1971)

92) L. Kihlborg — Arkiv Kemi 21, 357 (1963)

93) J. Berkowitz — J.Chem.Phys. 26, 842 (1957)

94) L. Brewer — Univ.Calif. Rad.Lab.Rep. 1831, 1952

95) G. Belton — J.Phys.Chem. 69, 2065 (1965)

96) M. Kilpatrick — J.Phys.Chem. 69, 1638 (1965)

Lebenslauf und Bildungsgang

Günter Steveling

geboren am 19. September 1946 in Bochum

Eltern: Grubeninspektor Emil Steveling
Mary Steveling, geb. Denker

1953-1966	Besuch der Volksschule in Bochum-Harpen und des Heinrich-von-Kleist-Gymnasiums in Bochum
23.2.1966	Reifeprüfung
SS 1966 - WS 1969	Chemiestudium an der Technischen Universität Clausthal
12.2.1969	Diplom-Chemiker Vorprüfung
Januar 1970 -Jan. 1971	Anfertigung der Diplomarbeit am Anorganisch-Chem. Institut der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Schwarzmann
30.4.1971	Hauptdiplom-Prüfung in Chemie
Mai 1971 - Febr. 1975	Anfertigung der vorliegenden Arbeit am Anorg.-Chem. Institut der Universität Göttingen (Prof. Dr. E. Schwarzmann)

Akademische Lehrer : Brehler, Bues, Glemser, Gundermann, Hauffe, Mayer, Rehage, Schneider, Schöllkopf, Schwarzmann, Süsse, Wagner